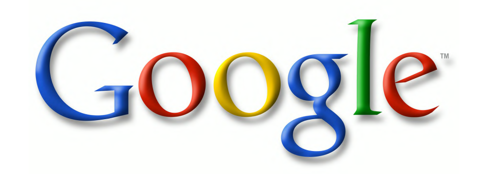




PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XI.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Place de l'École-de-Médecine, 17.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1877

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE SUR LA DISTRIBUTION DU MAGNÉTISME DANS LES ÉLECTRO-AIMANTS;

PAR M. J.-M. GAUGAIN.

Ce Mémoire a été divisé en deux Chapitres : le premier est consacré à l'étude de l'aimantation *totale;* je m'occupe dans le second de l'aimantation *permanente*. J'appelle aimantation *totale* celle que possède le barreau tant qu'il reste sous l'influence de la force aimantante, et aimantation *permanente* celle qu'il conserve lorsque la force aimantante a cessé d'agir. On désigne ordinairement l'aimantation que j'appelle *totale* sous le nom d'aimantation *temporaire* et je lui ai moi-même quelquefois donné ce nom dans les Mémoires que j'ai précédemment publiés sur le magnétisme; mais il me semble plus rationnel de le réserver pour désigner l'aimantation qui disparaît lorsque la force aimantante cesse d'agir; lorsqu'on adopte les définitions que je viens d'indiquer, l'aimantation *totale* est égale à la somme des aimantations *temporaire* et *permanente*.

CHAPITRE PREMIER.

SUR LE MAGNÉTISME TOTAL DES ÉLECTRO-AIMANTS.

SOMMAIRE DU CHAPITRE. — Distribution du magnétisme dans un électro-aimant dépourvu d'armature (103-104). — Modifications qui se produisent dans l'état magnétique d'un électro-aimant en fer à cheval lorsqu'on

applique son armature (105-107). — L'aimantation d'un électro-aimant, dépourvu d'armature, varie à peu près comme l'intensité du courant inducteur (108). — Le courant induit d'arrachement varie comme le carré du courant inducteur (109). — Méthode pour éliminer l'influence du magnétisme permanent dans les recherches relatives au magnétisme total (110). — Le rapport du courant d'arrachement au courant de rupture varie comme l'intensité du courant inducteur (111). — L'accroissement d'aimantation qui résulte de l'application de l'armature n'est pas instantané (112).

103 (¹). Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire ont été, pour la plupart, exécutées sur des électro-aimants en fer à cheval. J'ai particulièrement étudié l'électro-aimant dont on se sert le plus fréquemment, celui qui se compose d'un barreau de fer doux, en forme de fer à cheval, et de deux bobines placées respectivement sur les branches du fer à cheval dans le voisinage de leurs extrémités. Pour déterminer la courbe de désaimantation d'un tel électro-aimant, il suffit de placer successivement, sur divers points du barreau, un toron de fils communiquant avec un galvanomètre, et de déterminer, pour chaque position du toron, la valeur du courant induit développé au moment où le courant inducteur est interrompu. Il est impossible, à la vérité, de déterminer les valeurs du courant induit qui correspond aux points du barreau placés dans l'intérieur des bobines et, par conséquent, la courbe obtenue présente deux lacunes; mais ces lacunes n'empêchent pas d'apercevoir sa forme générale.

Comme je l'ai fait remarquer (n° 44), la méthode qui vient d'être indiquée ne donne pas rigoureusement les mêmes résultats que celle dont je me suis servi pour déterminer la courbe de désaimantation des aimants permanents (n° 34). Comme le fer n'est jamais complétement

---

(¹) Les numéros placés en tête des divisions de ce Mémoire font suite à ceux des Mémoires précédents (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 324, mars 1873, et 5e série, t. VIII, p. 289, juillet 1876).

dépourvu de force coercitive, il conserve toujours une certaine aimantation après que le courant inducteur a cessé de circuler dans les bobines, et il résulte de là que le courant induit, développé au moment où le circuit inducteur est rompu, est toujours un peu plus petit que le courant induit qui serait obtenu en poussant le toron induit hors du barreau, assez loin pour le soustraire complétement à l'action de ce barreau; mais la différence entre ces deux courants induits est petite quand on emploie du fer très-doux.

Pour donner une idée de la forme de la courbe de désaimantation, je vais indiquer les valeurs de quelques ordonnées que j'ai obtenues en opérant sur un fer à cheval dont la flèche intérieure était de 225 millimètres. J'ai trouvé :

A 10 millimètres des extrémités des branches (en dehors des bobines)................................	$y = 18,6$
A 107 millimètres des extrémités des branches (en dedans des bobines)......................	56,2
A 244 millimètres des extrémités des branches (au talon)................................	50,0

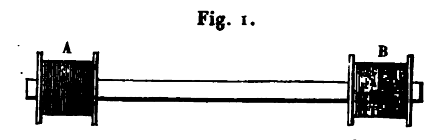
On voit que la courbe s'élève à partir des extrémités des branches du fer à cheval, qu'elle atteint son maximum de hauteur en un point couvert par les bobines, qu'ensuite elle s'abaisse légèrement et qu'elle atteint un minimum au talon; par conséquent son inclinaison change quatre fois de signe dans l'étendue du fer à cheval.

J'ai obtenu une courbe tout à fait analogue en opérant sur un électro-aimant composé d'un barreau de fer droit et de deux bobines placées près des extrémités (*fig.* 1); cette dernière courbe est représentée en EE_1 (*fig.* 2).

Maintenant, si l'on explore, au moyen d'une aiguille aimantée, l'état magnétique de l'un ou de l'autre des électro-aimants dont je viens de parler, on trouve que le magnétisme change aussi 4 fois de signe; si l'on part

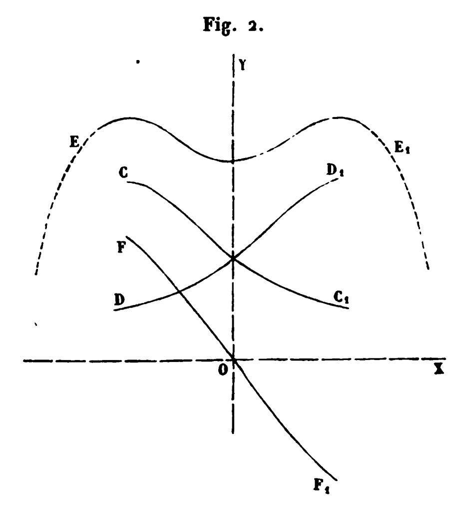
de l'extrémité boréale de l'électro-aimant, par exemple, on trouve que, de l'autre côté de la bobine voisine de cette extrémité, le magnétisme devient austral; il est nul vers le milieu du barreau, il redevient boréal lorsqu'on approche de la deuxième bobine, et enfin il est austral au delà

Fig. 1.



de cette bobine, à l'autre extrémité du barreau. L'électro-aimant offre donc un exemple de cette deuxième espèce de points conséquents dont j'ai parlé (n° 30), de ces points

Fig. 2.



conséquents qui sont dus, non à l'interversion du courant solénoïdal, mais aux variations d'intensité de ce courant. La distribution du magnétisme dont je viens de parler a très-probablement été aperçue depuis longtemps; mais ce que je veux faire remarquer, c'est la corrélation constante qui existe entre l'interversion du magnétisme accusé par

l'aiguille aimantée et le changement de signe qu'éprouve l'inclinaison de la courbe de désaimantation.

104. Jusqu'à présent je ne me suis occupé que du cas le plus ordinaire, de celui où les deux bobines sont parcourues dans le même sens par le courant; mais la méthode d'observation que j'ai indiquée est applicable à tous les cas possibles, et j'ai déterminé également les courbes de désaimantation qui représentent la distribution du magnétisme dans un électro-aimant droit AB (*fig.* 1) : 1° lorsque le courant ne circule que dans la bobine A; 2° quand il ne circule que dans la bobine B; 3° lorsqu'il parcourt les deux bobines dans le même sens, et 4° enfin quand il les parcourt dans des directions opposées. Ces quatre courbes réunies (*fig.* 2) sont respectivement désignées : la première, par les lettres CC_1; la deuxième, par les lettres DD_1; la troisième, par les lettres EE_1, et la quatrième, par les lettres FF_1. Je me suis borné à tracer les parties des courbes qui correspondent au milieu de l'électro-aimant.

Si l'on compare entre elles ces quatre courbes, on trouve que, pour un point quelconque du barreau, l'ordonnée de la troisième est égale à la somme des ordonnées des deux premières et que la différence de ces mêmes ordonnées reproduit l'ordonnée de la quatrième courbe.

Pour constater cette double relation, il est bien clair qu'il faut maintenir constante l'intensité du courant inducteur; il faut par conséquent que la résistance du circuit parcouru reste toujours la même. Dans les expériences 1° et 2°, où le barreau de fer ne doit être soumis qu'à l'action d'une seule bobine, je ne supprime pas la seconde bobine, je la place en dehors du barreau, mais je la laisse dans le circuit pour ne pas faire varier la résistance de ce circuit. Je me suis d'ailleurs servi, pour toutes les recherches dont je rends compte ici, d'une pile de Daniell dont j'ai fréquemment vérifié la constance.

Même lorsqu'on prend les précautions que je viens d'in-

diquer, les deux relations énoncées plus haut ne se vérifient pas exactement, si l'on détermine les courants induits de désaimantation en interrompant le courant inducteur. Quand on opère de cette façon, on trouve toujours que la somme des deux premiers courants est un peu plus petite que le troisième, et que la différence des deux premiers est un peu plus grande que le quatrième; mais cela tient, comme je l'ai fait remarquer (n° 103), à ce que le courant induit développé au moment de l'interruption du courant inducteur ne correspond qu'à une désaimantation incomplète du fer; quand on prend les valeurs des courants qui représentent la désaimantation complète, on trouve alors que les relations énoncées se vérifient rigoureusement.

D'après ce qui précède on voit que, lorsque les courants des deux bobines marchent dans le même sens, les actions qu'elles exercent sur le barreau de fer s'ajoutent l'une à l'autre, et que ces actions se neutralisent, en tout ou partie, lorsque les courants ont des directions opposées. Lors donc qu'on mesure le magnétisme au moyen des courants d'induction, les résultats sont parfaitement conformes à la théorie des solénoïdes.

Lorsque, au contraire, on étudie le magnétisme par la méthode des oscillations ou des poids portés, comme l'a fait M. Jamin (*Comptes rendus*, 12 janvier 1874, p. 95, t. LXXVIII), on arrive à des résultats tout différents : on trouve alors que l'attraction magnétique est nulle au point milieu, dans le cas des courants de même sens, et qu'elle atteint sa plus grande valeur dans le cas des courants opposés; ce résultat peut paraître, au premier abord, contraire à la théorie des solénoïdes; mais il est facile de reconnaître qu'il se concilie parfaitement avec elle. En effet j'ai précédemment reconnu (n°s 45 et 46, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, juillet 1876) que l'intensité magnétique, mesurée par la méthode des oscillations, est

proportionnelle à la dérivée de la fonction qui représente la loi suivant laquelle varie l'intensité du courant solénoïdal, ce qui revient à dire que l'attraction magnétique correspondant à un point donné du barreau se trouve déterminée par l'inclinaison que présente en ce point la courbe de désaimantation. Or, si l'on compare les inclinaisons des quatre courbes dont j'ai parlé, on trouve que, pour le point milieu du barreau, l'inclinaison de la troisième est nulle et que l'inclinaison de la quatrième est plus grande que l'inclinaison de la première ou de la deuxième.

La relation des nos 45 et 46, que j'ai rappelée tout à l'heure, a été présentée comme un résultat d'expérience, mais je ne doute pas qu'il ne fût possible de l'établir par le calcul. Si l'on considère en effet un solénoïde indéfini AB, il est clair que l'action attractive exercée en un point M sera la différence des actions exercées par les parties du solénoïde AM, BM. Or cette différence sera d'autant plus grande que l'intensité du courant solénoïdal variera suivant une loi plus rapide dans le voisinage du point M; elle sera nulle quand l'intensité du courant solénoïdal sera constante dans le voisinage de M, quelle que puisse être d'ailleurs la grandeur absolue de cette intensité.

105. La courbe de désaimantation dont il est question dans le n° 103 se rapporte au cas où aucune armature n'est appliquée contre les faces polaires; dans le cas où l'on opère sur un électro-aimant en fer à cheval muni d'une armature, il est nécessaire, pour obtenir la courbe de désaimantation, de procéder à une nouvelle série de mesures. Le toron induit étant successivement placé sur divers points du barreau, on détermine, pour chaque point, la valeur du courant d'arrachement (j'appelle ainsi, pour abréger, le courant induit développé lorsqu'on arrache l'armature); on obtient de cette manière une nouvelle courbe. Au moyen de cette courbe et de la courbe de désaimantation qui a été obtenue (n° 103) lorsque l'électro-aimant ne por-

tait pas d'armature, on peut aisément tracer, comme je l'ai indiqué (n° 44), la courbe de désaimantation qui correspond au cas où l'armature est appliquée.

106. Je vais faire connaître maintenant les particularités que présente la courbe des courants d'arrachement. Si nous considérons d'abord l'accroissement d'aimantation qui se produit aux points voisins des extrémités des branches du fer à cheval, par suite de l'application de l'armature, nous trouvons que cet accroissement est énorme; il peut être 60 fois, 100 fois plus grand que l'aimantation qui existe avant l'application de l'armature. Dans le cas d'un aimant permanent, je n'ai jamais trouvé que l'accroissement d'aimantation résultant de l'application de l'armature fût plus grand que 5 ou 6 fois l'aimantation préexistante. La réaction produite par l'application de l'armature est donc bien plus considérable dans le cas des électro-aimants que dans le cas des aimants permanents. Il résulte de là que, si l'on compare un électro-aimant et un aimant par la méthode des oscillations de Coulomb et par la méthode des poids portés, on pourra trouver par la première méthode que l'électro-aimant est plus faible que l'aimant, et, par la seconde méthode, que c'est au contraire l'électro-aimant qui l'emporte sur l'aimant. Ces résultats n'ont rien de contradictoire. La première méthode, en effet, mesure l'intensité magnétique qui existe avant l'application de l'armature, tandis que le poids porté dépend de l'état magnétique qui s'établit après que l'armature est appliquée, et, comme nous venons de le voir, la modification apportée à l'état magnétique par la présence de l'armature est très-différente dans les électro-aimants et dans les aimants.

107. Dans le cas d'un aimant permanent, la courbe qui représente les courants d'arrachement s'abaisse très-rapidement à partir des extrémités des branches du fer à cheval, et se confond sensiblement avec l'axe des abscisses dans le voisinage du talon. Dans le cas d'un électro-aimant, la

courbe des courants d'arrachement diffère peu d'une ligne droite, dans tout l'intervalle qui sépare les deux bobines; mais cette ligne, parallèle à l'axe des abscisses, est située à une très-grande hauteur au dessus de cet axe. Les chiffres suivants donneront une idée de sa forme et de sa position :

A 10 millimètres des extrémités des branches (en dehors des bobines)........................ $y = 1168$
A 107 millimètres des extrémités des branches (en dedans des bobines........................ 1019
A 244 millimètres des extrémités des branches (au talon).............................. 994

L'échelle est la même que dans la série d'expériences qui a fourni les chiffres du n° 103.

Dans les électro-aimants, l'accroissement d'aimantation qui résulte de l'application de l'armature est presque uniforme dans toute l'étendue du fer à cheval; il l'est, du moins, dans l'intervalle qui s'étend entre les deux bobines, et il est partout très-considérable, tandis que dans les aimants permanents cet accroissement, très-marqué aux extrémités des branches, devient sensiblement nul dans les parties qui avoisinent le talon.

108. Le courant de désaimantation, qui se produit à la rupture du courant inducteur, lorsque l'électro-aimant est sans armature (celui dont il a été question n° 103), varie à peu près comme l'intensité du courant inducteur pour un point déterminé de l'électro-aimant. Voici les résultats que j'ai obtenus dans une série d'expériences où la bobine induite était placée sur l'extrémité de l'une des branches du fer à cheval. Les intensités du courant inducteur ont été mesurées au moyen d'un multiplicateur conique interposé dans le circuit; les nombres inscrits dans la colonne I du tableau sont les tangentes trigonométriques des déviations obtenues. J'ai constaté d'ailleurs que, lorsque l'intensité mesurée avec l'instrument dont je me servais était repré-

sentée par 1000, le courant donnait au voltamètre $2^{cc},54$ d'hydrogène par heure. Au moyen de cette donnée les indications du multiplicateur peuvent être aisément transformées en mesures voltamétriques.

Les nombres inscrits dans la colonne A représentent en degrés les déviations galvanométriques obtenues en poussant le toron induit hors du barreau.

Enfin les nombres de la colonne A′ représentent les déviations que l'on aurait obtenues si la loi de proportionnalité eût été rigoureusement exacte.

I	A	A′
5022.......	2,65.......	2,65
6830.......	3,75.......	3,60
10343.......	5,70.......	5,43
14343.......	8,20.......	7,55
22673.......	13,10.......	11,95

Comme on le voit, le courant de désaimantation croît un peu plus vite que l'intensité du courant inducteur; mais, quand cette intensité ne varie pas entre des limites très-étendues, on peut admettre sans grande erreur que le courant de désaimantation lui est proportionnel.

Cette loi, que MM. Lenz et Jacobi ont constatée les premiers, avait été déjà vérifiée par un certain nombre de savants; elle n'est vraie du reste qu'autant qu'il s'agit de courants faibles. Lorsque le courant inducteur dépasse une certaine limite, l'aimantation croît moins vite que l'intensité de ce courant et sa valeur s'approche de plus en plus d'un maximum qui ne peut être dépassé; ce fait a été établi par plusieurs physiciens et notamment par MM. Joule, Muller et Wiedemann.

109. Quant au *courant d'arrachement* dont il s'agit au n° 105, il est sensiblement proportionnel au carré du courant inducteur. Je vais citer les résultats d'une des séries d'expériences qui m'ont servi à établir cette relation. Les

nombres de la colonne I représentent toujours l'intensité du courant inducteur; les valeurs du courant d'arrachement fournies par l'observation sont inscrites dans la colonne B, et enfin la colonne B' renferme les valeurs calculées de ce même courant.

I	B	B'
5100........	13,0........	13,0
6873........	24,3........	23,2
10240........	52,6........	52,0

Les nombres de la colonne B diffèrent à peine de ceux de la colonne B' et par conséquent la loi énoncée peut être regardée comme établie entre les limites d'intensité qu'embrassent mes expériences; elle doit, comme la relation du numéro précédent, se trouver en défaut lorsqu'on considère des courants très-énergiques.

Lorsqu'on n'opère que sur des courants faibles, il me paraît certain, comme je viens de le dire, que le courant d'arrachement est proportionnel au carré de leur intensité; mais je dois faire observer pourtant que tous les observateurs n'ont pas trouvé ce résultat: je ne saurais dire à quoi tient cette divergence; mais je ferai remarquer que, lorsqu'on soumet à l'action d'un courant inducteur un électro-aimant en fer à cheval pourvu de son armature, le noyau en fer reçoit toujours une aimantation permanente qui peut considérablement modifier les valeurs des courants d'arrachement qu'on détermine plus tard.

110. Pour se mettre à l'abri de cette cause perturbatrice, il n'est pas indispensable de faire disparaître le magnétisme permanent que possède le noyau; il est plus simple de le laisser subsister et d'en éliminer l'influence. On peut le faire aisément en s'appuyant sur l'observation suivante: après avoir ramené l'électro-aimant à l'état neutre par la méthode qui sera indiquée n° **124**, j'ai déterminé la valeur du courant d'arrachement obtenu sous l'influence d'un

courant inducteur dont l'intensité était 8606, et j'ai trouvé que cette valeur était 25,5 pour l'une et l'autre direction de l'inducteur. A la suite de cette première détermination j'ai aimanté le noyau de l'électro-aimant en faisant passer dans les bobines un courant positif dont l'intensité était 17900, puis j'ai de nouveau déterminé les valeurs des courants d'arrachement obtenus sous l'influence des courants positif et négatif d'intensité 8606; j'ai trouvé que ces valeurs étaient, l'une 31,6, l'autre 19; la moyenne de ces deux nombres est 25,3, nombre à peine différent de celui qui a été obtenu lorsque l'électro-aimant était à l'état neutre. Il suffit donc, pour écarter l'influence du magnétisme permanent du fer, d'exécuter deux observations en sens contraire et de prendre la moyenne des deux. Il paraît évident *a priori* qu'il en doit être ainsi lorsqu'on admet l'hypothèse de M. Jamin, que j'ai exposée dans mon précédent Mémoire n° 73, p. 326; mais il m'a semblé utile de le constater par une expérience directe.

111. Il résulte des lois qui ont été exposées dans les nos 108 et 109 que le rapport du courant d'arrachement au courant de rupture varie lui-même comme l'intensité du courant inducteur. Dans la série d'expériences à laquelle j'ai emprunté les nombres cités aux nos 103 et 107, le rapport des deux courants de désaimantation est 62,8; or je me suis servi pour ces expériences d'un courant inducteur très-faible; ce courant était fourni par un seul élément de Daniell et n'aurait donné au voltamètre que 27 centimètres cubes d'hydrogène par heure; il serait facile d'obtenir une intensité double, et par conséquent le rapport des deux courants de désaimantation peut être aisément porté au delà de 100, comme je l'ai dit. On voit que, lorsque l'intensité du courant inducteur est un peu considérable, l'aimantation qui existe avant l'application de l'armature est tout à fait insignifiante en comparaison de celle qui résulte de cette application.

112. J'ai trouvé (nº 52) que l'accroissement d'aimantation, qui se produit dans un aimant permanent par suite de l'application de l'armature, est indépendant de la durée du contact établi entre cette armature et l'aimant. Dans le cas d'un électro-aimant, la réaction produite par l'application de l'armature s'accomplit encore dans un temps très-court, mais elle n'est pas instantanée. Je me suis assuré que, dans les conditions de mes expériences, l'état magnétique continue à se modifier pendant quatre ou cinq secondes d'une manière appréciable. Pour établir ce fait j'applique l'armature et je laisse écouler un temps déterminé avant de fermer le circuit induit. J'ai obtenu ainsi les déviations suivantes :

Après 1 seconde d'intervalle	....	90°,0
Après 2 secondes	»	13,9
Après 3 secondes	»	4,0
Après 4 secondes	»	1,0
Après 5 secondes	»	une petite fraction de degré

Avec des instruments plus sensibles que ceux dont je me suis servi, on pourrait, sans nul doute, suivre la variation de l'état magnétique pendant un temps un peu plus long; mais, si l'on considère la rapidité avec laquelle décroît le courant d'induction lorsque le temps écoulé augmente, on ne peut pas douter que, au bout d'un petit nombre de secondes, l'état magnétique ne devienne sensiblement constant.

CHAPITRE II.

SUR LE MAGNÉTISME PERMANENT DES ÉLECTRO-AIMANTS.

Sommaire du Chapitre. — Lorsqu'on veut communiquer une aimantation permanente notable à un électro-aimant en fer à cheval, il est nécessaire d'appliquer l'armature pendant le temps qu'on fait passer le courant inducteur (113). — On amène l'aimantation permanente à un état constant en appliquant et en arrachant l'armature un certain nombre de fois après l'interruption du courant inducteur (114). — L'affaiblissement

de l'aimantation que l'on obtient en arrachant l'armature est le résultat d'un ébranlement moléculaire (115). — Modifications de l'aimantation permanente, qui résultent de l'interversion du courant (116). — Théorie de ces modifications (117). — L'aimantation maxima obtenue avec un courant d'intensité déterminée peut être renforcée par l'emploi de courants plus faibles (118). — Explication de ce fait (119). — L'aimantation développée par un courant déterminé peut être augmentée dans certaines conditions par un courant de sens contraire (120). — Le mode d'arrachement de l'armature exerce une influence considérable sur l'aimantation (121). — Dans le cas du fer doux comme dans celui de l'acier, on peut superposer plusieurs couches de magnétisme alternativement positives et négatives (122-123). — Procédé de désaimantation (124). — Deux aimantations égales obtenues par des procédés différents ne jouissent pas de la même stabilité (125-126). — Le magnétisme permanent qui existe dans une couche superficielle d'épaisseur donnée avant tout arrachement de l'armature croît en même temps que l'intensité du courant inducteur (127). — Rapport du magnétisme permanent au magnétisme total (128). — Le magnétisme constant d'une couche superficielle d'épaisseur déterminée est à peu près indépendant de l'intensité du courant inducteur (129). — Remarque sur l'hypothèse qui sert de base aux théories exposées dans ce Mémoire (130).

113. Le fer s'aimante dans les mêmes conditions que l'acier, et l'on a coutume de désigner par le nom de magnétisme *rémanent* le magnétisme qu'il conserve lorsqu'il a été soustrait à l'action de la force aimantante; mais, comme il n'y a pas de différence essentielle entre le magnétisme *rémanent* du fer et le magnétisme *permanent* de l'acier, je ne vois pas de raison sérieuse pour les désigner par des dénominations différentes, et j'appellerai l'un comme l'autre *permanent*.

Le magnétisme permanent du fer est, en général, beaucoup plus faible que celui de l'acier, et il serait presque toujours impossible d'en déterminer la distribution par la méthode des oscillations ou celle des poids portés; mais cette détermination devient facile lorsqu'on étudie le magnétisme au moyen des courants d'induction; les méthodes que j'ai exposées (n°s 103 et 105) peuvent être employées dans le cas du magnétisme permanent, aussi bien que dans le cas du magnétisme total. Seulement, quand on

veut appliquer à l'étude du magnétisme permanent la méthode des courants d'arrachement du n° 105, il est nécessaire de tenir compte d'un certain nombre de faits que je vais faire connaître.

On ne peut pas communiquer d'aimantation sensible au noyau de fer d'un électro-aimant quand on n'applique pas l'armature, à moins que l'on n'emploie un courant inducteur très-intense; lorsque, au contraire, l'armature est appliquée, le fer s'aimante très-énergiquement, alors même que le courant inducteur est fourni par un seul élément de Daniell. J'ai fait passer un semblable courant dans les bobines d'un électro-aimant, j'ai appliqué l'armature, j'ai rompu le circuit inducteur et j'ai constaté que, sous la seule influence du magnétisme conservé par le fer, l'armature pouvait porter de 5 à 6 kilogrammes. Ces résultats trouvent leur explication dans ce qui a été dit (n° **111**). Il n'y a pas de proportionnalité entre le magnétisme total qu'un barreau de fer peut acquérir sous l'influence d'un courant donné et le magnétisme permanent qu'il conserve après l'interruption du courant; mais ces deux quantités croissent et décroissent en même temps, et, comme nous avons vu (n° **111**) que l'aimantation totale est augmentée dans une proportion considérable par l'application de l'armature, il est naturel qu'il en soit de même de l'aimantation permanente.

114. Lorsque, après avoir interrompu le courant inducteur, on arrache l'armature, puis qu'on l'applique et qu'on l'arrache de nouveau à plusieurs reprises sans rétablir le courant inducteur, on affaiblit graduellement l'aimantation permanente du fer, et les nombres suivants permettent de voir quelle marche suit le décroissement du magnétisme. Dans une série d'expériences, où le courant était fourni par un seul élément de Daniell, j'ai trouvé que les courants de désaimantation produits par les arrachements successifs de l'armature étaient :

Premier arrachement............	176,0
Deuxième arrachement..........	19,5
Troisième arrachement..........	16,0
Quatrième arrachement..........	14,5
Cinquième arrachement..........	13,9
Dixième arrachement............	13,8
Vingtième arrachement..........	13,4

Les nombres 19,5, 16 et suivants représentent les déviations impulsives, telles qu'elles ont été observées; toutes ces déviations ont été obtenues dans le même circuit induit; quant au courant de premier arrachement, il a donné une déviation de 66 degrés dans un circuit dont la résistance était égale à 2,7 fois la résistance du circuit employé pour les autres courants : son intensité doit donc être représentée, comme je l'ai indiqué, par $2,7 \times 66 = 176$ lorsqu'on veut rapporter tous les courants au même circuit.

Lorsque l'armature a été appliquée et arrachée une vingtaine de fois, on ne fait plus varier le magnétisme permanent du fer en répétant un plus grand nombre de fois les mêmes opérations, et, si l'on met de côté l'électro-aimant, avec ou sans armature, on le retrouve au bout de quelques mois dans l'état où on l'a laissé; il est arrivé à cet état *constant* que M. Haecker a signalé dans le cas de l'acier. On voit que, lorsqu'on parle du magnétisme acquis par un électro-aimant en fer à cheval, dans des conditions déterminées, il est nécessaire de mentionner le nombre d'arrachements qu'a subis l'armature après l'interruption du courant inducteur. En général, je ne me suis occupé que du magnétisme amené à l'état *constant*.

Lorsqu'on étudie la distribution du magnétisme dans un barreau d'acier aimanté pourvu de son armature, il est nécessaire d'effectuer pour chacun des points que l'on considère deux déterminations distinctes, comme je l'ai expliqué (n° 44); mais, lorsqu'il s'agit du magnétisme permanent du fer doux, on peut, sans erreur notable, considérer le

courant d'arrachement comme donnant à lui seul la mesure de l'aimantation, autant du moins qu'on se borne à considérer des points situés dans le voisinage de l'une des extrémités du fer à cheval; l'aimantation que ces points conservent quand l'armature est enlevée est extrêmement petite par rapport à celle qu'ils acquièrent en présence de l'armature, et peut être regardée comme négligeable. La méthode des courants d'arrachement permet de constater la présence dans le fer doux de très-petites quantités de magnétisme permanent qu'il serait difficile d'apercevoir en se servant de la méthode des *courants de désaimantation* que j'ai exposée (n° 34). Mais il ne faut pas perdre de vue que les résultats fournis par ces deux méthodes n'ont pas la même signification : le *courant de désaimantation*, que l'on obtient en poussant hors du fer à cheval la bobine induite, donne la mesure du magnétisme que conserve le barreau après qu'il a été séparé de son armature; tandis que le *courant d'arrachement* donne la mesure du magnétisme qui disparaît au moment où l'armature est arrachée.

115. L'affaiblissement qu'éprouve l'aimantation lorsqu'on arrache l'armature provient, sans doute, de ce que cet arrachement imprime aux molécules du fer un ébranlement qui diminue la force coercitive. A l'appui de cette interprétation je citerai l'observation suivante : j'ai fait passer un courant d'intensité déterminée dans les bobines d'un électro-aimant, j'ai interrompu le courant inducteur, j'ai arraché l'armature une première fois, puis je l'ai appliquée et arrachée de nouveau sans rétablir le courant inducteur; j'ai obtenu ainsi les valeurs suivantes pour les courants d'arrachement :

Deuxième arrachement...........	74,9
Douzième arrachement...........	44,6
Quarante-deuxième arrachement....	43,9

La valeur correspondant à l'état constant a été, par con-

séquent, environ 44. Après cette première série d'opérations, j'ai fait passer de nouveau le courant inducteur dans les bobines, je l'ai interrompu, j'ai arraché l'armature, puis, avant de l'appliquer de nouveau, j'ai frappé quelques coups de marteau très-modérés sur le talon de l'électro-aimant; cette fois le courant d'induction produit par le deuxième arrachement a été 44, et les arrachements ultérieurs n'ont point affaibli l'aimantation. Ainsi, dans les conditions indiquées, quelques coups de marteau ont produit le même effet que cinq ou six arrachements de l'armature; il me paraît donc très-probable que, dans le cas de l'arrachement de l'armature, comme dans le cas du choc, l'affaiblissement de l'aimantation est le résultat d'un ébranlement moléculaire, bien que le mouvement imprimé aux molécules ne soit sans doute pas le même dans les deux cas.

116. Je vais maintenant indiquer certaines circonstances où il semble que l'arrachement de l'armature ait pour résultat d'augmenter l'aimantation : j'ai fait passer dans les bobines d'un électro-aimant muni de son armature un courant d'intensité déterminée. Ce courant était fourni par un seul élément de Daniell; après l'avoir interrompu, j'ai arraché l'armature, puis, sans rétablir le courant, j'ai appliqué et arraché 6 fois cette armature, ce qui suffit pour amener le magnétisme à un état très-voisin de l'état constant; j'ai trouvé que le courant correspondant au sixième arrachement avait pour valeur 39, lorsque la bobine induite était placée sur l'extrémité de l'une des branches du fer à cheval. La série d'opérations que je viens d'indiquer ayant été répétée 18 fois, j'ai trouvé que la valeur du courant d'arrachement déterminée à la fin de chaque série allait en augmentant à mesure qu'on multipliait les opérations, du moins jusqu'à une certaine limite; la valeur du magnétisme constant a été :

Après le huitième passage du courant........	43,0
Après le douzième passage du courant.......	44,8
Après le dix-huitième passage du courant.....	45,0

La valeur 45 paraît être la plus grande qui puisse être obtenue au moyen des opérations indiquées; après avoir atteint ce maximum, j'ai renversé la direction du courant inducteur, j'ai répété toutes les opérations que j'avais exécutées en faisant passer le courant dans l'autre sens et j'ai trouvé que les valeurs du magnétisme constant étaient :

Après le premier passage du courant.........	37,2
Après le dixième passage du courant.........	46,0
Après le quinzième passage du courant.......	46,5
Après le vingtième passage du courant.......	46,8

On voit que l'accroissement d'aimantation qui résulte de la répétition des opérations peut s'élever au quart de la valeur obtenue après le premier passage du courant. Cet accroissement ne dépend pas, comme on pourrait le croire, du temps plus ou moins long pendant lequel circule le courant inducteur; si l'on ne fait passer le courant qu'une seule fois, on peut constater qu'il est indifférent de le faire passer pendant une heure entière, ou pendant quelques secondes seulement; la valeur du magnétisme constant reste la même dans les deux cas. L'accroissement d'aimantation ne se produit pas non plus lorsqu'on interrompt et qu'on rétablit le courant inducteur un nombre de fois quelconque sans arracher l'armature. Pour obtenir l'accroissement considérable d'aimantation que j'ai indiqué, il est indispensable que l'armature soit arrachée à la suite de chacune des interruptions du courant inducteur; il semble donc établi que l'arrachement de l'armature contribue pour une part considérable à l'accroissement d'aimantation; mais il faut bien remarquer que cet accroissement

ne se produit dans un barreau que lorsqu'il a déjà été aimanté dans un certain sens et qu'on renverse son aimantation : c'est seulement lorsque l'aimantation a été préalablement affaiblie par l'interversion du courant qu'on peut l'augmenter de nouveau en faisant agir sur l'électro-aimant une série de courants de même sens.

117. Il est assez difficile d'expliquer complétement ces faits ; cependant je vais indiquer une théorie au moyen de laquelle on peut les coordonner d'une manière satisfaisante : lorsqu'un courant d'une intensité déterminée a parcouru les bobines d'un électro-aimant dans un certain sens, que je considérerai comme positif, et qu'on renverse la direction du courant, on peut supposer que toutes les molécules ne passent pas de l'orientation positive à l'orientation négative, que quelques-unes d'entre elles conservent l'orientation positive, de telle sorte que l'aimantation constatée représente la différence entre le nombre des molécules orientées négativement et celui des molécules orientées positivement ; quand l'armature vient à être arrachée, l'ébranlement qui en résulte ramène à leur position d'équilibre une partie de ces molécules, et il agit sur celles qui sont orientées dans un sens aussi bien que sur celles qui sont orientées dans l'autre. Maintenant, quand on fait passer de nouveau le courant négatif, le nombre des molécules orientées négativement doit être le même que la première fois, mais celui des molécules orientées positivement se trouve moindre, puisqu'une partie de ces molécules a été ramenée par l'arrachement de l'armature à sa position d'équilibre ; l'aimantation négative se trouve donc augmentée : c'est ainsi que chaque fois qu'on arrache l'armature et qu'on rétablit le courant dans le sens négatif, on augmente l'aimantation négative, parce qu'on fait disparaître au moyen de cette opération les restes de l'aimantation positive antérieure.

Cette explication se trouve confirmée par les observa-

tions suivantes : 1° j'ai fait passer dans les bobines d'un électro-aimant en fer à cheval une série de courants alternativement positifs et négatifs de même intensité (17262), en laissant l'armature appliquée contre les pôles de l'électro-aimant, puis, après le passage du dernier courant lancé, j'ai arraché l'armature ; en opérant ainsi, j'ai trouvé que la valeur moyenne du courant d'arrachement était 31,2 ; 2° j'ai répété la même série d'opérations, avec cette modification, que l'armature a été arrachée une fois après le passage de l'avant-dernier courant et une fois après le passage du dernier. En procédant de cette manière, j'ai trouvé que la valeur du courant d'arrachement obtenu après le passage du dernier courant était 35,3 ; on voit que, lorsqu'on arrache l'armature après le passage de l'avant-dernier courant, on augmente très-sensiblement la valeur de l'aimantation obtenue après le passage du dernier. Ce fait paraît être la conséquence des idées théoriques que je viens d'exposer. En effet, si l'avant-dernier courant est négatif, l'arrachement de l'armature, exécuté à la suite du passage de ce courant, diminue le résidu d'aimantation négative que le noyau de fer conserve lorsqu'on vient à faire passer le dernier courant ; il augmente par conséquent l'aimantation positive développée par ce dernier courant.

Les raisonnements qui précèdent supposent que les courants moléculaires sont susceptibles de recevoir seulement trois orientations différentes : l'orientation d'équilibre qu'ils conservent tant que le noyau de l'électro-aimant reste à l'état neutre, et deux autres orientations dans lesquelles le plan du courant moléculaire est perpendiculaire à l'axe du barreau ; ces deux orientations, que j'appelle l'une *positive,* l'autre *négative,* diffèrent l'une de l'autre par la direction du courant moléculaire. Lorsqu'on admet cette supposition, l'aimantation d'un barreau dépend exclusivement du nombre des molécules qui, sous l'influence de la force aimantante, sont amenées à l'orientation magné-

tique. Ce système a l'avantage de pouvoir être exposé simplement sans le secours du calcul; mais je ne suppose pas qu'il représente exactement les faits. Si la théorie d'Ampère est vraie, il est hors de doute que, lorsqu'un barreau est soumis à l'action d'une force aimantante, toutes les molécules subissent à la fois des déviations plus ou moins considérables; mais, quelles que soient les véritables positions de ces molécules, on peut toujours concevoir une combinaison fictive équivalente qui exercerait au dehors les mêmes actions, et dans laquelle les molécules n'auraient que l'une des trois orientations dont j'ai parlé tout à l'heure: c'est cette combinaison fictive que j'ai considérée pour simplifier les raisonnements.

La théorie que je viens d'exposer repose sur cette hypothèse que, lorsqu'on intervertit la direction du courant inducteur, quelques-unes des molécules qui ont pris l'orientation positive sous l'influence du premier courant supposé positif peuvent la conserver même après le passage du courant négatif. Voici comment on peut concevoir qu'un tel résultat se produise: considérons deux molécules voisines, placées sur une même ligne parallèle à l'axe du barreau, et supposons que, sous l'influence du premier courant, elles aient reçu des orientations rigoureusement ou presque rigoureusement parallèles; elles exerceront l'une sur l'autre une attraction mutuelle et, lorsque l'action du courant inducteur cessera, cette attraction s'ajoutera à la force coercitive pour résister à l'action des forces moléculaires, qui tendrait à ramener les molécules à leurs positions d'équilibre; il en sera ainsi du moins quand les forces moléculaires solliciteront les deux molécules dans des directions opposées. Les choses doivent donc se passer, pour certains systèmes binaires de molécules, comme si leur force coercitive s'était accrue sous l'influence du courant positif, et l'on conçoit alors que le courant négatif ne puisse plus agir sur de tels systèmes de molécules, alors

même qu'il est assez énergique pour faire tourner chacune des molécules du système prise dans sa position d'équilibre.

118. Lorsqu'on aimante le noyau d'un électro-aimant en fer à cheval de la manière indiquée dans le n° 116, on n'obtient, comme on l'a vu, le magnétisme maximum qu'après avoir fait passer le courant inducteur à plusieurs reprises. J'ai constaté en outre le fait que voici : lorsque l'on a aimanté un barreau de fer aussi fortement qu'il est possible de le faire au moyen d'un courant d'intensité déterminée, on peut augmenter très-notablement son aimantation en employant des courants de même sens et de moindre intensité. J'ai aimanté un fer à cheval au moyen d'un courant inducteur, dont l'intensité était 39594 (ce nombre est, comme je l'ai indiqué (n° 108), la tangente trigonométrique de la déviation fournie par un multiplicateur conique interposé dans le circuit). Lorsque l'aimantation a été portée à son maximum, j'ai trouvé que la valeur du courant d'arrachement obtenu sous l'influence du magnétisme constant était 45 degrés; cela fait, j'ai recommencé l'aimantation en employant un courant dont l'intensité était 16060, et j'ai répété l'opération jusqu'à ce que le magnétisme cessât de croître : alors j'ai trouvé que la valeur du courant d'arrachement développé par ce magnétisme était 49,8. Après avoir effectué cette détermination, j'ai encore employé successivement trois autres courants inducteurs dont les intensités respectives étaient 12069, 6993 et 5161, et j'ai trouvé que les courants d'arrachement obtenus après le passage de chacun de ces courants étaient 52,9, 56,5 et 57,9. Enfin, j'ai repris le courant inducteur dont je m'étais servi d'abord, celui dont l'intensité était 39594; je l'ai fait passer une seule fois dans les bobines de l'électro-aimant et la valeur du courant d'arrachement est retombée à 45. Ainsi, dans les conditions de mes expériences, l'aimantation développée sous l'influence

d'un courant faible se trouve détruite par un courant plus énergique de même sens.

119. Les faits qui précèdent me paraissent faciles à expliquer, quand on admet cette hypothèse que toutes les molécules d'un même barreau ne possèdent pas la même force coercitive : lorsque, dans l'expérience du numéro précédent, on a fait agir le courant dont l'intensité est 39594 et qu'on a porté l'aimantation à son maximum en procédant de la manière indiquée (n° 116), on doit admettre qu'il ne reste plus aucune molécule à orienter parmi celles sur lesquelles peut agir le courant 39594 et qui sont douées en même temps d'une force coercitive suffisante pour résister à l'ébranlement qu'entraîne l'arrachement de l'armature; mais il est naturel de penser que cet ébranlement est d'autant plus violent que l'armature est plus fortement retenue, que le courant inducteur dont on se sert est plus intense, et l'on conçoit bien que des molécules qui ne possèdent pas une force coercitive suffisante, pour résister à l'arrachement de l'armature qui suit le passage du courant 39594, puissent cependant maintenir leur orientation, lorsque l'armature est arrachée après le passage d'un courant plus faible, tel que celui dont l'intensité est 16060. Si l'on admet qu'il en soit ainsi, on comprend aisément comment un courant plus faible peut renforcer l'aimantation développée par un courant plus fort; les molécules que le premier amène à l'orientation magnétique y seraient également amenées par le second; mais elles conservent leur orientation lorsqu'on emploie le plus faible des deux courants, et ne la conserveraient pas si l'on employait le plus fort, parce que l'ébranlement résultant de l'arrachement de l'armature est moins violent dans le premier cas que dans le second. Cette explication me semble parfaitement justifiée par cette observation, mentionnée à la fin du numéro précédent, que tous les accroissements d'aimantation obtenus au moyen de courants plus faibles dis-

paraissent quand on fait passer de nouveau le courant initial.

120. Les considérations que je viens d'exposer peuvent encore servir à expliquer le fait suivant : lorsqu'un barreau a été aimanté au moyen d'un courant d'intensité déterminée, on peut, dans certaines conditions, renforcer son aimantation en le soumettant à l'action d'un courant de sens contraire. Voici comment j'obtiens ce résultat : je fais passer un courant d'intensité $+I$ dans les bobines d'un électro-aimant muni de son armature, j'interromps ce courant sans détacher l'armature ; je fais passer un courant de sens contraire et d'intensité moindre $-i$, j'interromps ce courant, j'arrache l'armature ; enfin je l'applique et je l'arrache de nouveau, un nombre de fois suffisant pour amener le magnétisme à l'état constant. A la suite de ces opérations, je trouve que l'aimantation du barreau est beaucoup plus forte que si le courant $+I$ eût circulé seul dans les bobines de l'électro-aimant ; il en est ainsi du moins quand l'intensité i a été convenablement choisie. Dans une série d'expériences où les valeurs respectives de I et de i étaient 25494 et 7654, j'ai trouvé que le courant d'arrachement correspondant à un point déterminé pris dans le voisinage de l'une des extrémités du fer à cheval avait pour valeur $+37$ lorsqu'on ne faisait passer dans les bobines que le seul courant $+25494$, et que le courant d'arrachement correspondant au même point s'élevait à la valeur $+57$ lorsqu'on faisait passer successivement les courants $+25494$ et -7654. Ce résultat me paraît devoir s'expliquer absolument de la même manière que celui du n° **118**. Lorsqu'on fait passer successivement les deux courants de sens contraires, l'action du courant négatif a pour effet incontestable de diminuer de beaucoup le nombre des molécules qui possèdent l'orientation positive ; mais, lorsqu'on vient à arracher l'armature, ces molécules conservent pour la plupart leur orientation, parce

instants seulement, un courant dont l'intensité était 8910, à peu près la moitié du courant primitif. A la suite de ces opérations, j'ai constaté que le noyau de fer ne possédait aucun magnétisme apparent, mais qu'il jouissait de la propriété de s'aimanter plus énergiquement dans un sens que dans l'autre, lorsqu'on le soumettait alternativement à l'action de deux courants inducteurs égaux, de signes contraires et d'une intensité plus petite que 17980. L'aimantation était très-faible dans tous les cas et n'eût pu être constatée par la méthode des poids portés; mais elle pouvait être aisément mesurée au moyen des courants d'arrachement. Conformément à l'observation de M. Jamin, j'ai trouvé que l'inégalité des deux aimantations s'effaçait à mesure que l'intensité du courant inducteur se rapprochait de l'intensité 17980, c'est-à-dire de l'intensité du courant employé en premier lieu.

123. Les faits que je viens d'exposer s'expliquent très-simplement en admettant, suivant les vues de M. Jamin, que deux couches de magnétismes contraires sont superposées à la surface du fer à cheval. Mais, pour rendre compte de certains autres faits dont je vais parler, on est conduit à admettre la superposition de trois, ou d'un plus grand nombre de couches alternativement positives et négatives. Dans une expérience j'ai fait passer successivement dans les bobines d'un électro-aimant pourvu de son armature : 1° un courant que je considérerai comme positif et dont l'intensité était 17900; 2° un courant négatif dont l'intensité était 11100, et 3° un courant positif dont l'intensité était 5898; j'ai constaté qu'après ces opérations le noyau de l'électro-aimant ne possède pas de magnétisme sensible, mais qu'il présente les propriétés suivantes : lorsqu'on fait passer alternativement en sens contraire un courant inducteur d'une intensité déterminée, les deux aimantations positive et négative sont généralement inégales et leur rapport varie avec l'intensité du courant in-

ducteur. Quand cette intensité est égale ou peu supérieure à 5898, l'aimantation négative l'emporte de beaucoup sur la positive; les deux aimantations sont égales pour l'intensité 8606; lorsque l'intensité continue à croître, l'aimantation positive prend le dessus : elle est de beaucoup la plus forte pour l'intensité 11100; enfin les deux aimantations redeviennent égales pour l'intensité 17900 et pour toutes les intensités supérieures. Pour expliquer ces faits, il devient nécessaire d'admettre qu'un barreau de fer dans les conditions indiquées renferme deux couches de magnétisme positif séparées par une couche de magnétisme négatif.

Les résultats qui précèdent sont tout à fait analogues à ceux que j'ai signalés dans le cas de l'acier (n° 74); seulement, dans l'expérience que je viens de citer, le plus faible des courants + 5898 a été choisi de manière à neutraliser à peu près exactement le magnétisme laissé par les courants + 17900 et — 11100; tandis que, dans le cas envisagé (n° 74), j'ai supposé que le plus faible des quatre courants employés — I_3 était assez intense pour aimanter négativement le barreau. Dans cette hypothèse, il existe toujours une intensité I'_3 plus petite que I_3, qui donne des aimantations positive et négative égales, tandis que, dans le cas de l'expérience précédente, toutes les valeurs de I plus petites que 5898 laissent la supériorité à l'aimantation négative.

Dans le n° 74, j'ai dit par erreur qu'il y avait quatre valeurs particulières de l'intensité qui donnaient la même aimantation dans les deux sens; il n'y en a visiblement que trois : la première I'_3 plus petite que I_3, la seconde I'_2 comprise entre I_2 et I_3, et la troisième I'_1 comprise entre I_1 et I_2.

124. J'ai fait remarquer (n° 76) que, lorsqu'on veut superposer à la surface d'un même barreau d'acier plusieurs couches de magnétisme alternativement positives et néga-

tives, il est nécessaire d'échelonner d'une certaine façon les intensités des courants que l'on fait successivement passer dans les bobines aimantantes; cette observation s'applique aux barreaux de fer comme aux barreaux d'acier. Dans le cas du fer comme dans le cas de l'acier, on obtient une désaimantation véritable quand on soumet les barreaux à l'action d'une série de courants alternatifs, dont l'intensité décroît graduellement et *lentement*. Pour faire voir comment doivent être échelonnés les courants alternatifs destinés à effectuer la désaimantation, je vais indiquer une série d'intensités que j'ai plusieurs fois employée. Le noyau d'un électro-aimant ayant été aimanté au moyen d'un courant dont l'intensité était 26370, je l'ai désaimanté d'une manière à peu près complète, en faisant passer dans les bobines une série de courants alternatifs dont les intensités étaient 18610, 13513, 9901, 8204, 6993, 5997, 5161, 4512, 4061, 3388, 2871, 2540, 2250, 1808.

Cette opération n'est pas aussi longue qu'on pourrait le supposer, parce qu'il suffit de laisser passer chacun des courants pendant quelques secondes seulement; la désaimantation du fer est plus facile à obtenir que celle de l'acier.

Lorsqu'un barreau de fer ou d'acier a été désaimanté par la méthode des courants alternatifs, dont je viens de parler, il se comporte comme un barreau neutre, en ce sens que, si on le soumet successivement à l'action de deux courants de même intensité et de signes contraires, il prend des aimantations de signes contraires égales, mais il n'est pas certain qu'il soit à tous égards dans le même état que s'il eût été désaimanté par la chaleur.

125. J'ai fait voir dans mon précédent Mémoire, n°s 67, 68 et 69, que deux aimantations égales peuvent différer beaucoup l'une de l'autre sous le rapport de la stabilité. Dans le cas d'un barreau d'acier, le résidu magnétique qui

persiste, après que le barreau a été partiellement désaimanté, est toujours plus stable que ne le serait un magnétisme égal développé dans le même barreau pris à l'état neutre. Dans le cas d'un barreau de fer doux, la stabilité du magnétisme dépend aussi du procédé d'aimantation que l'on emploie.

D'après ce qui a été dit (n° 116), il est clair qu'on peut toujours trouver deux intensités I et *i* telles, que le magnétisme constant développé par le courant le plus faible *i*, après un certain nombre de passages du courant, soit égal au magnétisme obtenu sous l'influence du courant le plus fort I, en ne faisant passer le courant qu'une seule fois; mais, bien que le barreau de fer aimanté de l'une ou de l'autre manière donne les mêmes courants d'induction, son état magnétique n'est pas tout à fait le même dans les deux cas. Pour détruire complétement le magnétisme développé par le courant + *i*, il suffit de faire passer une seule fois un courant égal et de sens contraire — *i*, tandis que le magnétisme développé par le courant + I n'est détruit qu'en partie par le courant — *i*. Sans doute le nombre des molécules orientées de manière à devenir magnétiques est le même dans les deux cas; mais l'épaisseur de l'espace annulaire dans lequel ces molécules se trouvent situées est plus grande lorsque l'aimantation a été obtenue au moyen du courant I que lorsqu'elle a été obtenue au moyen du courant *i*. En répétant les opérations qui produisent l'aimantation on amène un plus grand nombre de molécules à l'orientation magnétique, mais on ne fait pas varier l'étendue de la zone qu'elles occupent.

Dans une série d'expériences, j'ai trouvé : 1° qu'un courant d'intensité + 18610 pouvait communiquer au noyau d'un électro-aimant une aimantation mesurée par le courant d'arrachement + 39 lorsqu'on faisait passer le courant 8 fois dans le même sens; 2° qu'on obtenait la même aimantation + 39 en faisant passer une seule fois

un courant d'intensité + 40535, et j'ai constaté que la seconde de ces aimantations était plus stable que la première. Quand l'aimantation + 39 a été obtenue au moyen du courant + 18610 lancé 8 fois dans le même sens, il suffit pour l'anéantir de faire passer le même courant une seule fois en sens contraire; si l'on fait alternativement circuler le courant 18610 dans les deux sens opposés, les aimantations positives et négatives sont égales à 31. Quand au contraire l'aimantation + 39 a été obtenue en faisant passer une seule fois dans les bobines le courant + 40535, on ne la détruit plus complétement en faisant passer une fois en sens contraire le courant — 18610; lorsque j'ai fait circuler ce courant dans des directions alternativement négatives et positives, j'ai obtenu des aimantations inégales — 30 + 34 — 29,8, et cette inégalité, interprétée comme je l'ai indiqué (n° 73), prouve qu'une partie de l'aimantation primitive, développée par le courant + 40535, persiste après le passage du courant — 18610.

126. J'ai indiqué dans les n°s 118, 119, 120 et 121 divers moyens qui permettent d'accroître le magnétisme *constant*, en diminuant la violence de l'ébranlement causé par le premier arrachement de l'armature. L'aimantation que l'on obtient en faisant usage de l'un quelconque de ces moyens est toujours moins *stable* qu'une aimantation égale qui aurait été obtenue en se servant d'un courant inducteur plus énergique, et en ne faisant rien pour diminuer l'ébranlement causé par le premier arrachement de l'armature. Pour constater ce fait, j'ai suivi la marche que j'ai exposée dans le numéro précédent, et il s'explique de la même manière que le fait analogue qui fait l'objet de ce numéro.

127. Lorsqu'on admet que l'épaisseur de la couche superficielle, dans laquelle réside le magnétisme, est d'autant plus grande que le courant dont on se sert pour développer

l'aimantation est plus intense, on est naturellement conduit à se demander si la seule différence qui existe entre les aimantations produites par deux courants d'intensités différentes I et *i* consiste dans les épaisseurs des couches magnétiques E et *e* qui leur correspondent. *A priori*, il paraît naturel de penser que le courant le plus intense I n'agit pas seulement à une plus grande profondeur, mais qu'il agit aussi plus énergiquement, même dans l'épaisseur *e* de la zone accessible à l'action de l'un et de l'autre courant; en d'autres termes, il paraît probable que, même lorsqu'on se borne à considérer les molécules comprises dans la couche *e*, il y en a un plus grand nombre amenées à l'orientation magnétique par le courant I que par le courant *i*. Il serait sans doute très-difficile de s'assurer expérimentalement s'il en est ainsi pendant le passage du courant inducteur, mais la question devient plus aisément abordable quand, au lieu de considérer le magnétisme *total*, on considère le magnétisme *permanent;* alors on peut procéder comme dans le cas de l'acier et se servir de la méthode que jai exposée dans les n°s 78 et 79 de mon précédent Mémoire.

J'ai fait observer dans le n° 111 qu'il y a plusieurs sortes de magnétisme permanent, et jusqu'à présent je ne me suis occupé que de celui auquel j'ai donné le nom de magnétisme *constant*. Dans la série de recherches dont je vais parler, j'ai considéré d'abord le magnétisme permanent qu'un barreau en forme de fer à cheval conserve après l'interruption du courant inducteur avant l'arrachement de l'armature.

Bien que la méthode dont j'ai fait usage ait été déjà exposée, comme je l'ai dit tout à l'heure, dans les n°s 78 et 79, je crois utile de rappeler les opérations qu'elle comporte : pour chaque groupe de valeurs données aux intensitées I et *i*, je fais trois expériences : 1° l'armature étant appliquée, je fais passer le courant + I dans les bobines de

l'électro-aimant, je l'interromps, j'arrache l'armature et je détermine la valeur m du courant d'induction qui résulte de cet arrachement; 2° l'armature étant appliquée, je fais passer le courant $+ I$, je l'interromps et, sans arracher l'armature, je fais passer le courant $- i$, je l'interromps à son tour, j'arrache l'armature et je prends la valeur m' du courant d'induction résultant de cet arrachement; 3° enfin l'armature étant appliquée, je fais passer le courant $+ I$, je l'interromps, et, sans déplacer l'armature, je fais passer successivement les courants $- i$ et $+ i$; après avoir interrompu le dernier de ces courants, j'arrache l'armature et je détermine la valeur m'' du courant d'induction qui résulte de cet arrachement.

Si, conservant les notations du n° 79, nous désignons par y le magnétisme permanent que peut développer le courant i, et par x ce qui reste du magnétisme développé par le courant $+ I$, après le passage du courant $- i$, il est clair que nous aurons

$$x + y = m'' \quad \text{et} \quad x - y = \pm m',$$

et que, par conséquent, les valeurs de x et de y pourront être déterminées. Je suppose que le magnétisme y développé par le courant i en présence du magnétisme x laissé par le courant I conserve la même valeur que si le barreau était à l'état neutre; mais cette hypothèse, comme on va le voir, se trouve justifiée par les résultats mêmes des expériences.

Maintenant, puisque x représente la portion du magnétisme positif qui persiste après le passage du courant $- i$, c'est-à-dire celle qui se trouve placée au delà de la couche e dans laquelle peut s'exercer l'action du courant i, la portion détruite par le courant $- i$, celle qui se trouvait dans la couche e avant le passage du courant $- i$, aura pour valeur $m - x$. Si l'on donne à I une série de valeurs différentes en laissant toujours à i la même valeur, les nombres

obtenus par $m - x$ représenteront les quantités de magnétisme développées par les divers courants I dans une couche de même épaisseur e.

Le tableau suivant contient les résultats d'une série d'expériences dans laquelle la valeur constante de l'intensité i a été 7085 :

I	8805	11813	17262	31685	50379
m......	+8,2	+20,8	+34,5	+48,3	+55,0
m'......	−4,0	− 0,5	+ 5,0	+11,4	+15,6
m''......	+5,6	+ 8,5	+13,4	+20,5	+24,3
y.......	4,8....	4,5....	4,2....	4,5....	4,3
x.......	0,8....	4,0....	9,2...	15,9....	20,0
$m-x$...	7,4....	16,8....	25,3. ..	32,4....	35,0

On remarquera d'abord que les diverses valeurs de y sont presque identiques. Les différences qu'elles présentent sont comprises dans les limites d'erreur que comporte le procédé d'observation. Ainsi se trouve justifié le principe de la méthode employée. Pour le vérifier d'une autre manière, j'ai désaimanté le fer à cheval par le procédé du n° 120 et j'ai déterminé directement la valeur de y; j'ai trouvé 4,5, ce qui est à peu près la moyenne des nombres fournis par la série d'expériences précédente. Je crois donc que, dans les conditions de mes expériences, on peut regarder comme établie l'exactitude de l'hypothèse qui m'a servi de point de départ.

Maintenant, si l'on compare les valeurs de $m - x$, on voit qu'elles sont très-différentes les unes des autres. Dans d'autres séries d'expériences, où j'ai donné à i une valeur plus petite, les valeurs obtenues pour $m - x$ ont présenté des différences bien plus grandes encore. La quantité désignée par $m - x$ croît rapidement avec l'intensité du courant inducteur I; lors donc que cette intensité augmente, l'aimantation ne pénètre pas seulement à une plus grande profondeur, elle devient en même temps plus forte dans la

couche d'épaisseur e, à laquelle est limitée l'action du plus faible des courants employés.

128. Cette conclusion ne se rapporte qu'au magnétisme permanent qui subsiste avant tout arrachement de l'armature; mais il est très-probable qu'elle est encore vraie pour le magnétisme total; car il faut remarquer que, dans les conditions de mes expériences, le magnétisme permanent dont il s'agit ici forme toujours une partie notable et souvent la plus forte partie du magnétisme total; on en pourra juger par les chiffres du tableau suivant :

Intensité du courant inducteur.	Magnétisme temporaire.	Magnétisme permanent.	Magnétisme total.	Rapport du magnétisme permanent au magnétisme total.
7085	3,1	1,9	5,0	0,38
8805	3,9	4,0	7,9	0,50
11813	6,1	12,0	18,1	0,66
17262	8,9	22,4	31,4	0,72
31685	16,3	36,9	53,2	0,69
50379	27,5	41,9	69,4	0,60

J'ai pris pour mesure du magnétisme temporaire le courant d'induction développé au moment de la rupture du courant inducteur, comme il a été indiqué au n° **113**; le magnétisme permanent a été mesuré au moyen du courant d'arrachement (n° **105**); le magnétisme total est, comme je l'ai dit au commencement de ce Mémoire, la somme des magnétismes temporaire et permanent.

On peut remarquer que le magnétisme permanent croît plus vite que le magnétisme temporaire, tant que l'intensité du courant inducteur ne dépasse pas 17262; au delà de cette limite, c'est au contraire le magnétisme temporaire qui croît plus vite que le magnétisme permanent.

129. La question qui fait l'objet du n° **127** peut être résolue pour le magnétisme permanent *constant,* de la même manière qu'elle l'a été n° **127**, pour le magnétisme

permanent qui existe avant tout arrachement de l'armature. Le tableau suivant contient les résultats d'une série d'expériences, qui se rapporte au magnétisme *constant;* les notations conservent la signification qui leur a été attribuée n° 127; l'intensité invariable du courant i a été 8052.

I	11813	17262	31685	50379
m	15,7	21,5	25,5	27,5
m'	−10,7	− 8,2	− 4,5	− 1,7
m''	+11,7	+14,7	+19,0	+23,0
y	11,2	11,4	11,7	12,3
x	0.5	3,2	7,2	10,6
$m-x$	15,2	18,3	18,3	16,9

L'intensité du courant inducteur I a été mesurée comme dans la série du n° 127; mais, pour obtenir des déviations galvanométriques facilement appréciables, j'ai été obligé de réduire de beaucoup la résistance du circuit induit, de telle sorte que les valeurs de m, m', m'', x et y ne sont pas comparables à celles de la série n° 127.

Maintenant, si l'on considère les valeurs de $m-x$ réunies dans le tableau, on voit qu'elles ne sont pas très-différentes les unes des autres et l'on en conclura, en raisonnant comme dans le n° 127, que lorsqu'on augmente graduellement l'intensité du courant inducteur, on fait pénétrer l'aimantation à des profondeurs plus grandes, sans la rendre notablement plus forte dans la couche d'épaisseur e, à laquelle se trouve limitée l'action du plus faible des courants employés.

Ce résultat est tout différent de celui qui a été obtenu n° 127, lorsqu'il s'agissait du magnétisme permanent qui existe avant tout arrachement de l'armature; mais cette différence de résultat est facile à expliquer en considérant que la valeur du magnétisme constant dépend, pour un électro-aimant donné, non-seulement de l'intensité du courant inducteur que l'on fait circuler dans les bobines,

mais aussi de l'ébranlement moléculaire causé par l'arrachement de l'armature. Lorsque l'intensité du courant inducteur augmente, il résulte de ce qui a été dit n° 127 qu'avant tout arrachement de l'armature, le nombre des molécules orientées magnétiquement va en augmentant dans la couche superficielle dont l'épaisseur est *e*; mais la violence de l'ébranlement moléculaire qui résulte du premier arrachement de l'armature va en augmentant aussi, et par conséquent le nombre des molécules qui sont ramenées, par cet ébranlement, à leur position d'équilibre devient de plus en plus grand. Comme ce sont d'ailleurs les molécules placées près de la surface qui, d'après l'hypothèse admise, reçoivent et perdent le plus facilement l'orientation magnétique, c'est sur elles surtout qu'agit l'arrachement de l'armature, et l'on conçoit très-bien que, dans une couche superficielle d'épaisseur déterminée *e*, l'accroissement d'aimantation qui se produit, quand l'intensité du courant inducteur augmente, puisse être neutralisé en tout ou partie par l'accroissement de désaimantation qui résulte, au moment de l'arrachement de l'armature, d'un ébranlement moléculaire plus violent.

D'après ce qui a été dit dans les n^os^ de 116 à 121, la valeur du magnétisme constant qui correspond à une intensité donnée du courant inducteur peut varier d'une manière très-notable suivant que l'on opère de telle ou telle façon : il est donc nécessaire d'indiquer dans quelles conditions ont été obtenus les résultats de la série qui précède. On a vu dans le n° 116 que, lorsqu'on intervertit la direction du courant inducteur, il faut le faire passer une vingtaine de fois dans le même sens pour obtenir l'aimantation constante maxima qui correspond à la nouvelle direction du courant. On obtient au contraire le magnétisme constant minimum en renversant le courant à plusieurs reprises, et en ne le faisant passer qu'une seule fois dans chaque direction; c'est le magnétisme constant minimum

que jai considéré dans la série dont j'ai donné les résultats. Pour obtenir la valeur de m correspondant à une valeur donnée du courant I, j'ai commencé par intervertir 6 fois la direction de ce courant, en arrachant 1 fois l'armature à la suite de chacun des passages du courant, puis après la dernière interversion, le courant étant rompu, j'ai appliqué et arraché 40 fois l'armature, et j'ai pris pour valeur de m le courant d'induction développé par le quarantième arrachement. De même, pour déterminer la valeur de m' et m'', j'ai renversé 6 fois la direction du courant i et je n'ai noté que les courants d'induction obtenus après la cinquième et la sixième interversion. L'armature a toujours été arrachée brusquement par un mouvement dirigé perpendiculairement aux faces polaires. Les résultats inscrits dans le tableau se rapportent, comme on le voit, au magnétisme constant minimum; mais je me suis assuré que la conclusion générale à laquelle ils conduisent reste vraie lorsqu'on procède de manière à obtenir le magnétisme constant maximum.

Les valeurs calculées de y qui se trouvent inscrites dans le tableau précédent sont peu différentes les unes des autres, et leur moyenne est 11,6; or, quand j'ai déterminé par une expérience directe la valeur de l'aimantation développée par le courant $i = 8052$, dans l'électro-aimant préalablement ramené à l'état neutre par le procédé du n° **124**, j'ai trouvé 11,2, nombre qui ne diffère pas beaucoup lui-même de la moyenne des valeurs calculées. On voit donc que dans les conditions de mes expériences l'aimantation constante développée par le courant 8052 reste la même lorsque le noyau de l'électro-aimant est à l'état neutre et lorsqu'il est préalablement aimanté, soit dans un sens, soit dans l'autre; l'hypothèse sur laquelle repose la méthode d'investigation que j'ai employée se trouve ainsi vérifiée; mais il faut remarquer qu'il n'en serait pas ainsi pour toutes les valeurs possibles de i et de I. Lorsque i est très-

petit et que l'on fait varier I entre des limites suffisamment étendues, les valeurs de y deviennent très-différentes les unes des autres : dans une série d'expériences où l'intensité i était 6027, j'ai obtenu les résultats suivants :

I	11813	17262	31685	50379
m'	6,2	20,7	30,7	34,0
m''	16,0	23,5	31,0	34,5
y	4,9	1,4	0,1	0,2

La valeur de y déterminée par une expérience directe exécutée sur l'électro-aimant ramené à l'état neutre a été 6,4.

Bien que le courant 6027 puisse développer dans un barreau neutre un magnétisme constant très-appréciable, il ne peut pas modifier d'une manière sensible le magnétisme constant, préalablement développé dans le même barreau, par un courant beaucoup plus énergique, tel que le courant 31685 par exemple. Cela tient sans doute à ce que l'ébranlement causé par l'arrachement de l'armature est moindre après le passage du seul courant 6027 qu'après le passage successif des courants + 31685 et ∓ 6027. Les molécules que le courant 6027 amène à l'orientation magnétique sont douées d'une force coercitive assez faible pour que tout ébranlement un peu violent les ramène à leur position d'équilibre.

130. Les faits nombreux qui ont été discutés dans ce Chapitre semblent tous justifier l'hypothèse de M. Jamin que j'ai adoptée n° 73 ; mais il peut être utile de remarquer qu'ils s'expliquent également en admettant que les molécules d'un même barreau possèdent des forces coercitives inégales, et que, pour amener à l'orientation magnétique une molécule donnée, il faut employer un courant d'autant plus énergique que la force coercitive de cette molécule est plus grande. Cette seconde hypothèse ne diffère pas essentiellement de celle de M. Jamin ; dans

l'une comme dans l'autre on admet que l'action d'un courant faible s'exerce exclusivement sur une certaine classe de molécules, seulement on admet de plus, dans l'hypothèse de M. Jamin, que les molécules qui échappent à cette action diffèrent de celles qui la subissent par la profondeur où elles se trouvent placées, tandis que dans l'autre hypothèse ce sont leurs forces coercitives qui diffèrent. Si l'on suppose que la force coercitive croisse en même temps que la profondeur, alors les deux hypothèses peuvent être indifféremment substituées l'une à l'autre dans la plupart des cas; mais le fait que j'ai discuté (n° 117) semble prouver que, même dans une couche d'épaisseur déterminée, certaines molécules peuvent échapper à l'action d'un courant tandis que certaines autres la subissent. Les unes et les autres étant situées, dans ce cas, à la même distance de la surface, ne peuvent plus différer que par leur force coercitive et, pour expliquer le fait observé (n° 116), il devient nécessaire de modifier l'hypothèse de M. Jamin et de la formuler comme je l'ai fait au commencement de ce numéro.

MÉMOIRE SUR LA CAUSE DES MOUVEMENTS DU RADIOMÈTRE;

PAR MM. BERTIN ET GARBE.

I. — HISTORIQUE.

Quelle est la cause qui fait tourner les ailettes du radiomètre? L'inventeur avait cru d'abord que c'était l'action mécanique directe de la radiation; mais cette explication souleva bientôt des objections, et plusieurs savants n'hésitèrent pas à la rejeter pour attribuer le mouvement à l'action de l'air et des gaz, qui restent toujours dans l'ap-

pareil, malgré le soin avec lequel on y a fait le vide. Le débat dura longtemps. Il aurait fallu, pour le faire cesser, montrer que le radiomètre ne tourne plus dans le vide absolu; mais le vide absolu ne peut être réalisé, et l'on dut se contenter de reconnaître qu'il y a un vide qui correspond à une vitesse maximum, et que, si l'on pousse le vide plus loin, la vitesse du radiomètre diminue. On en conclut par une induction légitime que, si la pression était réduite à zéro, le moulinet s'arrêterait, et que, par conséquent, c'est le gaz intérieur qui le fait tourner.

Il est une autre méthode qui permet de démontrer que l'action directe de la source lumineuse n'est pour rien dans les mouvements du radiomètre, et que la cause de ces mouvements est tout intérieure. Si, en effet, les forces sont intérieures, elles ne pourront pas pousser les ailettes du moulinet sans s'appuyer sur le vase, et, si le vase est suspendu, il devra tourner en sens contraire du moulinet. Ce principe de Mécanique est bien connu, mais personne n'y songeait, lorsque M. Schuster eut le mérite de le rappeler le premier, et démontra expérimentalement qu'il était applicable au radiomètre. Mais, huit jours après, M. Crookes vint le contredire et publia de nouvelles expériences qui tendaient à prouver que le vase tournait dans le même sens que le moulinet. Ces expériences contradictoires, dont nous avons eu d'abord connaissance par un résumé de M. Poggendorff, qui se trouva être très-inexact ([1]), nous laissaient dans l'incertitude la plus absolue, et c'est pour cela que nous avons entrepris notre travail. Depuis lors, d'autres expériences sont venues confirmer les vues de M. Schuster, et la question peut paraître dès maintenant résolue. Nous espérons cependant en avoir donné une solution plus complète que nos devanciers : pour que le lecteur puisse en juger, nous allons d'abord

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CLIX, p. 175.

présenter le tableau fidèle des expériences qui ont précédé les nôtres.

Les premières sont celles de M. Arthur Schuster, démonstrateur au laboratoire de Physique d'Owen-College. Voici dans quels termes il en a rendu compte à la Société Royale de Londres, le 23 mars 1876 (¹).

« Chaque fois que nous observons une force tendant à pousser un corps dans une certaine direction, nous sommes sûrs de trouver une force égale, agissant dans une direction opposée sur le corps d'où émane la force. Si la force qui fait mouvoir le radiomètre est due directement à la radiation, la réaction s'exercera sur le corps rayonnant ; si, au contraire, elle est due à une action intérieure, comme le suppose le professeur Reynolds, la réaction s'exercera sur l'enceinte où sont renfermés les corps qui se meuvent. J'ai pu mettre cela à l'épreuve par l'expérience, et j'ai trouvé que l'action et la réaction s'exercent entièrement entre les corps légers suspendus dans le vase et le vase lui-même.

» Le radiomètre était suspendu par deux fils de cocon, formant une suspension bifilaire, attachée au sommet d'un vase où l'on pouvait faire le vide. Un léger mouvement de l'enveloppe pouvait être facilement reconnu, au moyen d'un miroir concave fixé sur elle. Un rayon de la lampe à gaz oxyhydrique fut concentré sur le radiomètre, qui tourna alors avec une vitesse de 200 tours par minute environ.

» La lumière était interceptée au commencement de l'expérience par un écran, et la position de repos du vase de verre était lue au moyen d'un point lumineux sur une échelle divisée : l'écran était ensuite subitement retiré. Dans tous les cas, on observait une grande déviation du point lumineux, qui montrait que le vase avait tourné dans la direction opposée à celle de la rotation du moulinet.

(¹) *Philosophical Magazine*, novembre 1876. — *Proceedings of the Royal Society*, t. XXIV, p. 391-392.

Quand la vitesse des ailettes était devenue constante, le vase revenait à sa position primitive. Si alors on interceptait subitement la lumière, le vase était de nouveau dévié dans une direction opposée à la première, et par conséquent il était dévié cette fois dans le sens de la rotation du moulinet.

» Ces expériences s'expliquent facilement, en admettant que la force qui agit sur le vase est exactement égale et opposée à celle qui agit sur le moulinet lui-même. Tant que la vitesse du moulinet dans un sens augmente, une force agit, dans le sens opposé, sur le vase. Quand la vitesse est devenue constante, la force qui tend à faire tourner le moulinet est exactement équilibrée par la résistance qu'il oppose au mouvement; les deux forces agissant sur le vase vont par conséquent se détruire, et le vase retournera à sa position naturelle de repos. Si ensuite on intercepte la lumière, la résistance arrêtera le mouvement des ailettes, la réaction de la résistance agira sur l'enveloppe, et celle-ci tournera dans le même sens que le moulinet.

» Au moyen de la réaction sur l'enveloppe, j'ai pu calculer l'intensité de la force, et j'ai trouvé que la pression sur les ailettes, dans les conditions où j'opérais, était égale à la pression exercée sur une surface horizontale, par une couche d'eau qui aurait pour épaisseur la longueur d'onde des rayons violets. »

Le compte rendu de la même séance contient encore une Note de M. le professeur Reynolds [1], le même qui, dès le premier jour, avait soutenu que les mouvements du radiomètre devaient être attribués à la présence de l'air. Dans cette Note, il fait ressortir l'importance des résultats obtenus par M. Schuster, et il reproche à M. Crookes de persister dans ses idées; ce qui prouve, soit dit en passant,

---

(1) *Philosophical Magazine*, octobre 1876. — *Proceedings of the Royal Society*, t. XXIV, p. 388-391.

que ce savant n'avait pas encore, à cette époque, renoncé complétement à sa théorie des effets mécaniques de la radiation.

Mais M. Crookes, bien loin de se rendre, apporta à la Société Royale, dans la séance suivante (30 mars 1876), de nouvelles expériences qui paraissaient en contradiction avec celles de M. Schuster (1). « Son radiomètre n'était plus suspendu, il flottait sur l'eau : la boule avait 4 pouces (10 centimètres) de diamètre ; le moulinet avait dix bras, huit en laiton et deux en acier aimanté ; les ailettes étaient des disques en moelle de sureau noircie d'un côté ; une bougie suffisait pour les mettre en mouvement, malgré l'action magnétique de la terre. Une marque tracée sur l'enveloppe de verre permettait de voir le moindre mouvement de rotation. Le radiomètre flottant sur l'eau, on l'entoura de quatre bougies, et l'on vit alors le vase tourner lentement de quelques degrés, dans une direction, puis dans la direction opposée ; finalement, il prit un mouvement très-lent dans la direction des ailettes, mais si lentement qu'il aurait mis plus d'une heure à accomplir sa révolution. Un aimant puissant fut alors approché du moulinet en mouvement : il s'arrêta aussitôt, et le vase commença à tourner en sens contraire du mouvement primitif ou du moulinet, avec une vitesse d'un tour en deux minutes, et cela aussi longtemps que les bougies brûlèrent. Quand on enlevait l'aimant, le moulinet se mettait à tourner rapidement, tandis que l'enveloppe de verre s'arrêtait vivement et se remettait à tourner très-lentement dans le même sens que le moulinet. Quand on éteignit les bougies, tout mouvement disparut. En approchant alors l'aimant alternativement d'un côté et

(1) *Philosophical Magazine*, décembre 1876. — *Proceedings of the Royal Society*, t. XXIV, p. 409-410.

de l'autre du radiomètre, on faisait tourner les ailettes comme si elles étaient encore sous l'influence de la bougie, et le vase tournait dans le sens des ailettes, avec une vitesse d'un tour en trois minutes. Le mouvement du vase et celui des ailettes changeaient de sens en même temps. »

« Ces expériences, dit M. Crookes, montrent que le frottement intérieur, soit de la pointe d'acier contre la chape, soit des ailettes contre l'air restant dans l'appareil, est considérable : l'action de l'aimant sur les ailettes fait mouvoir toute l'enveloppe, contrairement au frottement de l'eau sur le verre. »

Et il ajoute en terminant, sans doute pour répondre à M. Reynolds : « Comme on discute beaucoup en ce moment sur la cause de ces mouvements, et comme il y a un malentendu pour ce qui regarde mes propres idées sur l'action répulsive de la radiation, je désire profiter de la circonstance pour repousser l'accusation d'être en antagonisme avec des explications fortement défendues par d'autres. J'ai, dans cinq ou six occasions, expressément déclaré que je désire rester en dehors de toute théorie. Pendant un travail de quatre années sur ce sujet, j'ai accumulé un grand nombre d'observations, qui me permettent de voir des difficultés que ne remarque pas un expérimentateur qui s'est borné à l'étude d'un ou deux appareils. »

Sans manquer de respect à M. Crookes, et tout en rendant hommage à la prodigieuse habileté expérimentale qui l'a amené à l'invention du radiomètre, on ne peut s'empêcher de reconnaître que ses dernières expériences manquent absolument de précision. Étaient-elles d'accord avec celles de M. Schuster, ou bien les contredisaient-elles? Nous n'avons pas été les seuls à croire qu'il y avait contradiction, et voilà pourquoi nous avons cherché à découvrir de quel côté était la vérité.

Nos expériences étaient à peine commencées, que

M. Salet fit connaître à l'Académie des Sciences [1] un radiomètre destiné à montrer, non pas précisément l'expérience de M. Schuster, mais au moins une de ses conséquences immédiates. Le vase est immobile sur un pied : il contient deux moulinets superposés et disposés en sens inverse, tous deux immobiles. Entre ces deux moulinets se trouve une lame de mica horizontale, mobile sur une pointe. Dès que la lumière frappe sur l'appareil, le disque de mica se met à tourner en sens contraire du mouvement que prendraient les ailettes, si elles étaient libres. La lame de mica représente une portion de la paroi, qui serait rendue mobile, et cette portion de la paroi tourne en sens contraire du mouvement que prendraient les ailettes, si elles étaient mobiles elles-mêmes. C'est une confirmation de l'expérience de M. Schuster.

Une confirmation plus complète a été donnée par M. Righi [2]. Voici la traduction littérale de la partie de son Mémoire qui concerne notre sujet :

« Parmi les nombreuses expériences qui ont été faites récemment sur le radiomètre, celle du Dr Schuster est la plus importante. Elle consiste à suspendre l'appareil avec deux fils, de manière qu'il puisse tourner librement. Quand le moulinet tournait sous l'action des rayons calorifiques, le vase tournait quelque peu en *sens contraire*, et reprenait sa position primitive dès que la rotation cessait. A cette expérience, qui tendait à renverser l'hypothèse d'une action directe exercée par la lumière ou la chaleur sur la palette, Crookes en oppose une autre, d'après laquelle, ayant fait flotter l'instrument sur l'eau, il a observé dans le vase une rotation lente, de *même sens* que celle du moulinet.

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 20 novembre 1876.

[2] *Scienza applicata*, vol. I, Parte II, fasc. 8; Bologna.

» Après avoir fixé à l'extrémité supérieure du radiomètre un petit miroir plan, j'ai fait flotter l'appareil sur l'eau d'un vase placé à l'intérieur d'une cage de verre, pour éviter les courants d'air : les bords du vase étaient graissés pour empêcher le vase d'y adhérer par capillarité. Une lunette et une échelle permettaient d'apercevoir dans le miroir les moindres déplacements du vase. Un écran, mobile à l'aide d'une ficelle à portée de la main, permettait de laisser tomber sur les palettes, ou d'arrêter subitement les rayons d'une lampe Drummond, renfermée dans une lanterne de Duboscq. Voici ce que j'ai constamment observé. A l'instant où les rayons lumineux tombaient sur les palettes, les parois du radiomètre tournaient un peu (*alquanto*) en *sens opposé* à celui du moulinet : ce dernier accélérait sa rotation et finissait par tourner uniformément, et le vase inversement ralentissait son mouvement. Bientôt ce dernier s'arrêtait, et le moulinet conservait une rotation uniforme. En interceptant les rayons avec l'écran, la vitesse des palettes diminuait peu à peu, et le radiomètre se mettait à tourner en sens contraire du mouvement précédent, c'est-à-dire dans le *même sens* que le moulinet. Dans ce cas, tout l'appareil était évidemment entraîné par le petit frottement qui existe au point de suspension. »

Si l'on fait varier l'intensité des rayons par l'interposition de lames plus ou moins diathermanes, on peut constater qu'à chaque augmentation d'intensité correspond dans le vase une rotation momentanée, en *sens contraire* à celle du moulinet, tandis que chaque diminution d'intensité produit une rotation de *même sens*.

» J'ai encore suspendu le radiomètre au fil métallique de la balance de Coulomb, et j'ai observé les mêmes rotations, avec cette différence toutefois que l'élasticité de torsion du fil s'oppose un peu à la première rotation et favorise la seconde.

» Par ces expériences, qui confirment celles de Schuster en les complétant, il reste établi que la cause de la rotation du moulinet, sous l'influence de la radiation, réside dans l'intérieur de l'appareil.

» J'ai fait flotter le radiomètre sur l'eau, la tête en bas, de sorte que, la chape en verre du moulinet reposant sur le tube qui l'empêche de tomber dans la position normale, il en résultait un frottement qui empêchait le moulinet de tourner. En faisant tomber sur le moulinet un faisceau intense, je n'ai pas obtenu la moindre déviation. Cette expérience conduit encore à la même conclusion que les précédentes. »

Tel est le tableau, aussi fidèle et aussi complet que nous avons pu le faire, des expériences publiées jusqu'ici sur le sujet qui nous occupe. Elles ont toutes ce caractère commun, que les mouvements du vase ont été petits, de sorte qu'il a fallu les observer par réflexion sur un miroir. De si petits mouvements devaient être facilement troublés par les résistances passives inévitables, telles que la torsion, le frottement contre l'air et contre l'eau, résistances qui sont certainement comparables aux forces qu'il s'agit de mettre en évidence. Quant à nous, nous avons diminué les résistances passives, autant que possible, et nous avons cherché à produire dans le vase des mouvements considérables, non pas de quelques degrés, mais de plusieurs circonférences. Nous croyons aussi avoir ajouté quelque chose à ce qu'avaient trouvé nos devanciers ; mais, pour bien comprendre notre travail, il faut d'abord se rappeler les théorèmes de Mécanique sur lesquels il s'appuie.

II. — Théorie.

La Mécanique rationnelle nous enseigne que, dans le mouvement d'un système de points matériels, soumis à des forces quelconques, la dérivée par rapport au temps de la somme des moments des quantités de mouvements des

différents points, par rapport à un axe, est égale à la somme des moments des forces, par rapport à cet axe. Or, quand le système des forces ne comprend que des forces intérieures, qui sont deux à deux égales et de sens contraire, la somme de leurs moments est nulle. Donc, dans ce cas, la dérivée par rapport au temps de la somme des moments des quantités de mouvements, par rapport à un axe, est nulle, et par conséquent cette somme est une constante.

Dans le cas du radiomètre, cette somme se calcule immédiatement. Si, en effet, on suspend le vase, de manière qu'il puisse tourner autour du même axe que le moulinet, et si l'on considère un point de ce vase dont la masse est m, la vitesse v, et la distance à l'axe r, sa quantité de mouvement sera mv, et son moment sera mvr. Mais tous les points du vase étant animés de la même vitesse angulaire ω, la vitesse v sera égale à $r\omega$, et le moment de la quantité de mouvement d'un point sera $mr^2\omega$. La somme des moments des quantités de mouvement de tous les points du vase sera donc $\omega\Sigma mr^2$ ou bien ωI, en appelant I le moment d'inertie du vase par rapport à l'axe de rotation. On trouverait de même que cette somme est pour le moulinet ω'I', en appelant I' et ω' le moment d'inertie et la vitesse du moulinet; de sorte que le théorème général sur lequel nous nous appuyons s'exprime par l'équation

$$I\omega + I'\omega' = \text{const.}$$

La constante dépend de l'état initial. Si, par exemple, nous partons du repos, ω et ω' sont nuls au commencement : la constante l'est donc aussi, et nous aurons à une époque quelconque

$$I\omega + I'\omega' = 0;$$

ce qui prouve :

1° Que ω et ω' sont de signes contraires, c'est-à-dire que le vase doit tourner en sens contraire du moulinet;

2° Que $\frac{\omega}{\omega'} = -\frac{I'}{I}$ ou que les vitesses de rotation du vase et du moulinet doivent être en raison inverse de leurs moments d'inertie. Ce sont ces deux propositions fondamentales que nous nous sommes proposés de vérifier par l'expérience.

Mais, si nous ne partons pas du repos, la constante ne sera pas nulle, et toutes les relations des vitesses vont être changées.

Supposons, par exemple, que le vase repose d'abord sur un support, et qu'on ne l'abandonne à lui-même que lorsque le moulinet aura déjà pris une vitesse ω'_1; les conditions initiales sont alors $\omega = 0$ et $\omega' = \omega'_1$ et notre équation devient

$$I\omega + I'\omega' = I'\omega'_1.$$

Il peut alors se présenter différents cas :

1° Si le moulinet a déjà acquis une vitesse uniforme lorsque le vase est abandonné à lui-même, ω' reste égal à ω'_1, et alors $\omega = 0$, c'est-à-dire que *le vase ne tourne pas*.

2° Si le moulinet n'a pas encore acquis toute sa vitesse au moment où on lâche le vase, ω' devient plus grand que ω'_1, et alors il faut que ω soit négatif, c'est-à-dire que *le vase tourne en sens contraire du moulinet*.

3° Enfin, si la vitesse du moulinet se ralentit pour une cause quelconque, ω' devient plus petit que ω'_1, et alors il faut que ω soit positif, c'est-à-dire que *le vase tourne dans le même sens que le moulinet*.

Supposons, en second lieu, que le vase n'ait pas été bien au repos, lorsqu'on a fait tomber la lumière sur le radiomètre, mais qu'il ait été animé d'une vitesse ω_1 positive ou négative, qui serait naturellement partagée par le moulinet; les conditions initiales seraient alors $\omega = \omega_1$, $\omega' = \omega_1$, et l'équation deviendrait

$$I\omega + I'\omega' = (I + I')\omega_1.$$

Il peut encore se présenter deux cas :

1° Si ω_1 était positif, ou si le vase tournait d'abord dans le même sens que le moulinet, il conserverait sa vitesse positive jusqu'à ce que celle du moulinet fût devenue égale à $\left(\frac{I+I'}{I'}\right)\omega_1$, et comme le rapport $\frac{I}{I'}$ est en général grand, cela pourrait durer longtemps ; alors les résistances passives extérieures, que nous avons supposées nulles, mais que nous n'avons pas pu supprimer tout à fait, auraient le temps d'agir pour arrêter le mouvement du vase, qui paraîtrait avoir tourné *dans le même sens que le moulinet*.

2° Si ω_1 était négatif, ou si le vase tournait d'abord en sens contraire du moulinet, cette vitesse se continuerait en s'accélérant ; seulement elle serait trop grande et ne se prêterait plus aux vérifications de l'équation.

On voit donc que, suivant l'état initial, la rotation du vase par rapport au moulinet peut être positive, négative ou nulle. Si l'on remarque en outre que les forces extérieures, telles que la torsion du fil, la résistance du milieu, si réduites qu'elles soient, ne sont jamais nulles, on comprendra combien il est difficile de mesurer les petites forces intérieures que nous avons à étudier. Aussi avons-nous dû faire bien des tentatives infructueuses avant d'obtenir des résultats satisfaisants.

III. — Expériences préliminaires.

Nous avons d'abord opéré sur un radiomètre ordinaire, dont nous avons divisé la circonférence en 36 parties, pour pouvoir mesurer la vitesse de la rotation du vase. Nous avons bientôt renoncé à le faire flotter sur l'eau, parce que les mouvements du liquide troublaient constamment ceux de l'enveloppe, tandis que sa résistance les arrêtait bientôt. Nous l'avons ensuite suspendu à un fil d'argent de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre ; mais la torsion s'est

trouvée beaucoup trop forte. Un faisceau de fils de soie ne nous ayant pas donné non plus de bons résultats, nous avons essayé un cheveu, et c'est avec ce système que nous avons commencé à prendre des mesures. Plus tard nous nous sommes enhardis, et nous n'avons plus employé qu'un fil de cocon double ou triple, tel qu'on le retire d'un écheveau de soie écrue.

Le radiomètre était suspendu dans une petite balance de Coulomb; il était garanti contre la rupture du fil par un anneau placé au-dessous. Cet anneau pouvait s'élever ou s'abaisser à l'aide d'une crémaillère fixée sur le disque qui ferme la cage de la balance; on pouvait ainsi arrêter le vase pour l'amener au repos, et le lâcher sans vitesse initiale. Une lunette pointée sur les divisions du vase permettait de déterminer la vitesse à l'aide d'un compteur à secondes : celle du moulinet se déterminait de la même manière sur un autre compteur. La source de lumière employée était tantôt le soleil, tantôt un bec de gaz, le plus souvent la lampe Drummond, placée dans la lanterne de Duboscq, dont on faisait varier la distance à volonté.

Dans ces conditions, nous avons toujours vu le vase tourner en sens contraire des ailettes, et décrire un arc considérable, qui pouvait aller jusqu'à trois circonférences. Seulement, nos compteurs ne nous permettant qu'une observation d'une minute, nous ne pouvions pas mesurer cet arc tout entier, nous nous contentions de pointer le passage des divisions pendant que le mouvement du vase nous paraissait uniforme; on en concluait la durée de la rotation du vase θ, et on la comparait à la durée de la rotation θ' du moulinet. Il est inutile de rapporter ici ces premières expériences, qui laissent beaucoup à désirer. Il nous suffira de dire que la vitesse du moulinet a varié d'un demi-tour à deux tours par minute, tandis que celle du vase a varié d'un demi-quart à un tiers de tour par minute, et toujours on a vu *le vase tourner en sens contraire des ailettes.*

Mais l'équation fondamentale nous apprend encore autre chose, c'est que les vitesses des deux mobiles doivent être en raison inverse de leurs moments d'inertie; les durées de leurs rotations doivent donc être en raison directe de ces mêmes moments, c'est-à-dire que l'on doit toujours avoir

$$\frac{\theta}{\theta'} = \frac{I}{I'}.$$

Le rapport des moments d'inertie nous était inconnu puisque nous ne pouvions pas déterminer le moment du moulinet; nous savions seulement que le radiomètre tout entier pesait 32 grammes, que le poids du moulinet ne devait pas s'éloigner beaucoup de $0^{gr},140$, et qu'ainsi le vase devait avoir un moment d'inertie à peu près 300 fois plus grand que le moulinet. Mais, sans connaître ce rapport, on savait au moins qu'il était constant, et qu'il en devait être de même, par conséquent, du rapport des vitesses. L'expérience ne confirma pas ces conclusions, et le rapport des vitesses, au lieu d'être constant, se trouva varier entre 300 et 700.

Nous avons eu plus tard la raison de ces anomalies; mais sans nous en préoccuper trop d'abord, nous avons pensé que le rapport que nous avions à déterminer était trop grand dans les radiomètres ordinaires, et que nous devions chercher à le diminuer dans un radiomètre spécialement fait pour nos expériences, et dont nous pourrions déterminer tous les éléments. Nous avons donc fait faire un moulinet 4 fois plus lourd que celui des radiomètres ordinaires (il pesait $0^{gr},581$) et nous avons déterminé son moment d'inertie I'; puis, avec ce moulinet, nous avons fait construire un radiomètre, dont le pied était supprimé, pour le rendre plus léger, et nous avons aussi déterminé son moment d'inertie I.

Dans cette première détermination, nous avons fait

quelques fautes graves qui tenaient à notre inexpérience dans ce genre de recherches. Craignant qu'un même fil ne fût pas convenable pour faire osciller le vase et le moulinet, nous les avons suspendus à deux fils différents, tous deux en argent, de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre, à peu près d'égale longueur, 62 centimètres, mais l'un recuit et l'autre écroui; nous avons déterminé la durée de l'oscillation par la torsion, et nous avons fait osciller tout de suite après, à ces deux fils, deux cylindres en laiton de poids différents, dont nous calculions le moment d'inertie d'après leurs dimensions.

Si I' est le moment d'inertie du moulinet et K' celui du cylindre auquel on le compare, t' et τ' les durées des oscillations produites par la torsion du même fil auquel on les a successivement suspendus, les lois du pendule nous enseignent que

$$I' = \frac{t'^2}{\tau'^2} K'.$$

Si I est le moment d'inertie du vase et par conséquent $I + I'$ celui du radiomètre complet, K celui du cylindre qui leur est comparé, et si t et τ sont les durées des oscillations produites par la torsion du même fil, auquel on les a suspendus successivement, on aura de même

$$I + I' = \frac{t^2}{\tau^2} K;$$

d'où

$$\frac{I + I'}{I} = \left(\frac{tt'}{\tau\tau'}\right)^2 \frac{K}{K'}.$$

Les oscillations du moulinet ont dû être observées dans le vide, puisque c'est dans le vide qu'il doit tourner. Nous nous sommes assurés que les oscillations étaient un peu plus rapides dans le vide que dans l'air, à peu près dans le rapport de 39 à 38, tandis que la durée des oscillations des corps ronds, tels que les cylindres et la boule du

radiomètre, ne nous ont pas paru altérés. C'est dans ces conditions que nous avons obtenu pour le rapport des moments d'inertie le nombre 82 (¹).

Mais ce nombre s'est trouvé entaché d'une erreur que nous ne pouvions guère soupçonner. Notre attention ayant été appelée plus tard sur les cylindres en laiton qui nous avaient servi de termes de comparaison, nous avons été désagréablement surpris de reconnaître que leurs poids n'étaient pas proportionnels à leurs volumes et que leurs densités n'étaient pas les mêmes, comme s'il y avait eu dans leur intérieur des vides accidentels. Nous nous sommes alors hâtés de déterminer directement le rapport $\frac{K}{K'}$ qui, d'après nos calculs antérieurs, était de 13,75 et qui, d'après l'expérience, se trouva être seulement 12,95 ; ce qui réduit le rapport $\frac{I}{I'}$ à 77.

En résumé, les données de ce radiomètre n° I, le premier qui nous ait servi à des recherches précises, étaient les suivantes :

Surface des ailettes	$4^{cq},5$
Diamètre du vase	8^{cm}
Poids du moulinet	$0^{gr},581$
Poids du radiomètre	32^{gr}
Rapport des moments d'inertie	77

La boule du radiomètre ayant été divisée en 36 parties égales par une gravure à l'acide fluorhydrique, l'appareil fut suspendu, comme le précédent, dans la petite balance de Coulomb, et l'on détermina sur un compteur à secondes les durées des révolutions du vase et du moulinet.

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 3 janvier 1877.

On aurait dû trouver $\frac{\theta}{\theta'} = 77$; mais il n'en fut pas ainsi, comme on peut le voir d'après le tableau suivant :

Durée de la révolution du vase.	Durée de la révolution du moulinet.	Rapport.	Torsion initiale.	Arc mesuré.
52,2 s	0,55 s	94,9	40°	210°
86,3	0,83	103,6	30	140
82,8	0,90	90,9	30	90
94,9	0,97	97,7	30	140
124,6	1,19	104,7	30	170
126,0	1,45	86,9	45	210
136,8	1,60	85,5	40	210
124,9	1,75	71,0	55	210
252,0	2,60	97,0	55	120
255,6	2,80	91,3	55	70
	Moy.....	92,0		

On voit que le rapport des vitesses est devenu plus constant, sans l'être encore suffisamment; mais ce rapport est toujours plus grand que celui des moments d'inertie. Cette différence provient d'une cause d'erreur que nous avions introduite dans nos observations sans nous en douter. Comme nous avions eu soin de ne pas mesurer les vitesses au commencement du mouvement, nous considérions d'abord le mouvement du moulinet comme uniforme, tandis que nous avons pu constater ensuite qu'il était très-variable. Mais l'équation que nous cherchons à vérifier n'établit une relation entre les vitesses du vase et du moulinet qu'à la condition que ces vitesses seront simultanées, et cette condition n'était pas remplie dans nos expériences.

Nous les avons donc recommencées de la manière suivante. Nous faisions partir nos deux compteurs en même temps, et juste à l'instant où la lumière était lancée sur le radiomètre; nous laissions l'appareil se mettre en marche

pendant une minute environ; puis nous commencions ensemble à pointer, l'un les tours du moulinet, l'autre le passage des divisions du vase sous le fil de la lunette. Le relevé des deux pointages nous fit voir tout de suite combien nous nous étions trompés, en supposant que les vitesses étaient devenues uniformes. Mais nous avions maintenant des vitesses bien simultanées, que nous pouvions comparer entre elles. Supposons que dans un même temps t le moulinet ait fait n tours, tandis que le vase aura passé p de ses divisions sous le fil de la lunette, la durée moyenne de la rotation du vase sera $\theta = \frac{36}{p}$, tandis que la durée moyenne de la rotation du moulinet sera $\theta' = \frac{t}{n}$, et ces deux durées seront les inverses des vitesses moyennes simultanées ω est ω'. On devra donc avoir $\frac{\theta}{\theta'} = \frac{I}{I'}$ c'est-à-dire 77 dans ce cas-ci.

L'expérience conduite d'après ces principes nous a donné les résultats suivants :

Durée d'un tour du moulinet.	Durée d'un tour du vase.	Rapport.
0s,69	55s,44	80,3
0,76	66,24	87,6
0,98	83,88	85,5
1,02	84.96	83,3
1,15	96,84	83,7
7,05	596,16	84,8
	Moyenne.......	84,2

Nos expériences sont devenues plus régulières, mais le rapport des rotations est encore trop grand d'environ $\frac{1}{11}$. Admettre l'exactitude d'un pareil résultat c'était admettre que les forces qui font mouvoir le radiomètre ne sont pas

purement intérieures. Pour nous en assurer, nous avons suspendu le radiomètre la tête en bas, de manière que le vase et le moulinet fussent solidaires l'un de l'autre; dans ce cas, les vitesses ω et ω' sont forcément égales et de même signe et elles ne peuvent satisfaire à l'équation fondamentale que si elles sont nulles. Aussi, le vase étant bien en repos, quand nous avons fait tomber sur le moulinet un faisceau lumineux capable de le faire tourner avec une grande rapidité, s'il eût été libre, nous avons vu tout le système rester parfaitement immobile. C'est l'expérience que M. Righi a publiée avant nous, seulement nous pensons l'avoir faite d'une manière plus concluante, parce qu'au lieu de mettre le radiomètre dans un milieu très-résistant comme l'eau, nous lui avons donné une grande mobilité. Cette expérience prouve d'une manière irréfragable que les mouvements du radiomètre sont dus uniquement à des forces intérieures et qu'il n'y a pas de forces extérieures produites par la source lumineuse.

Mais il y a d'autres forces extérieures que les besoins de l'expérience nous forcent à introduire, et l'on en aperçoit de suite deux : la torsion du fil et la résistance de l'air dans lequel plonge le vase.

La torsion du fil était petite : en portant le radiomètre, il mettait quatre minutes pour faire une oscillation; mais si petite qu'elle soit, il faut en tenir compte, puisqu'il s'agit de mesurer les effets d'une force qui est elle-même très-petite. Le calcul de la torsion nous a paru trop incertain et nous avons préféré la diminuer encore en augmentant la longueur du fil.

Quelques tentatives faites au commencement nous avaient fait croire que la résistance de l'air n'avait pas une grande importance; mais nous n'avons pas tardé à changer d'avis, et nous avons été bientôt convaincus que, si la présence de l'air ne retardait pas beaucoup les mouvements du vase, les courants produits dans cet air par le faisceau

lumineux troublaient singulièrement ces mouvements, et que c'était surtout à cette cause qu'était due l'irrégularité de nos observations.

IV. — Expériences définitives.

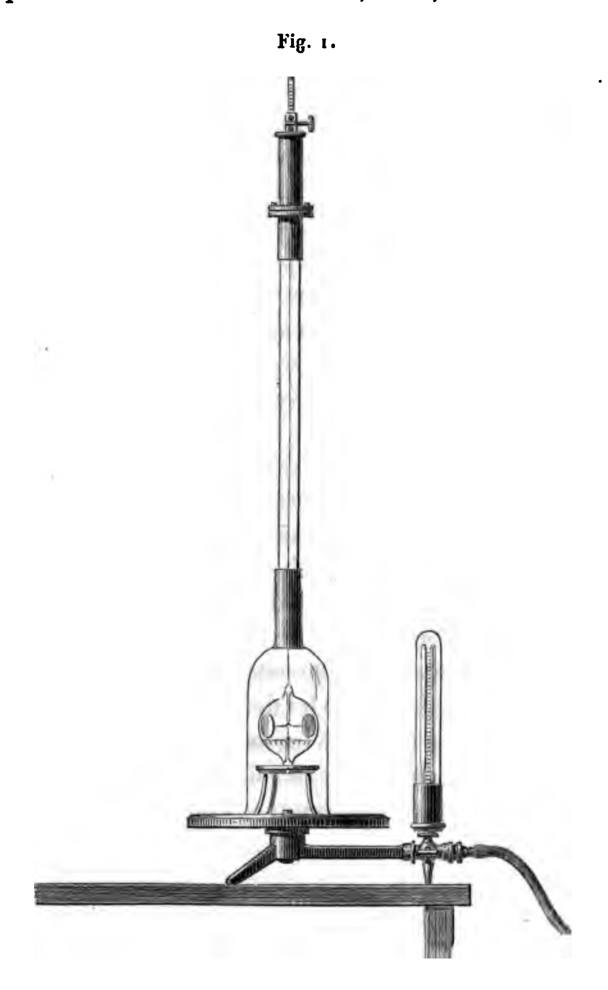
Nous avons donc résolu d'opérer dans le vide, avec un long fil de suspension, et de ne plus observer que des vitesses simultanées. Pour opérer dans le vide, nous avons employé l'appareil représenté au dixième dans la *fig.* 1.

Sur une platine reliée à la machine pneumatique, nous avons placé une cloche surmontée d'un long tube de verre au bout duquel se trouvait vissé un tube en cuivre portant une crémaillère. Cette crémaillère permettait de monter ou de descendre, à travers une boîte à cuir, la tige à laquelle était attaché le fil de suspension du radiomètre. La suspension du radiomètre était une opération assez difficile : le tube à crémaillère étant dévissé et la cloche renversée de haut en bas, on attachait le sommet du radiomètre, avec une goutte de mastic, à l'extrémité du fil de cocon, et, renversant le radiomètre au fond de la cloche, on faisait descendre le fil à travers le tube. L'extrémité de ce fil était ensuite mastiquée ou attachée d'une manière quelconque au bout de la tige de la crémaillère, et le tube à crémaillère vissé au bas du tube de la cloche. Cela fait, on relevait doucement l'appareil et le radiomètre glissant sur les parois de la cloche venait se reposer sur un petit trépied, comme on le voit dans la figure; on lui rendait ensuite la liberté en soulevant la tige de la crémaillère. Ce trépied nous était très-utile; il garantissait le radiomètre contre la rupture du fil, il le supportait quand on ne faisait pas d'expériences, enfin il permettait d'arrêter les oscillations en le recevant momentanément.

A l'aide de la machine pneumatique on faisait le vide

dans la cloche, et l'on pouvait ainsi descendre la pression jusqu'à 3 millimètres de mercure; mais, à cause des fuites

Fig. 1.



inévitables, la pression à la fin de l'expérience était souvent un peu plus grande.

Le fil de suspension avait 63 centimètres; il était 2 fois

plus long que dans les expériences précédentes et par conséquent la torsion était réduite de moitié.

Les divisions gravées sur la boule du radiomètre étaient en général observées à la lunette; mais quelquefois on se contentait de regarder leur image projetée sur un tableau. Cette projection s'obtient d'une manière fort simple; il suffit de placer devant la cloche, en ligne droite avec la lampe, mais du côté opposé, une lentille ordinaire (33 centimètres de foyer) et de la faire mouvoir jusqu'à ce que l'image des divisions éclairées par la lampe vienne se faire sur le tableau. On y voit alors les ailettes du moulinet et les divisions de la boule marchant en sens contraire. Cette méthode, excellente pour montrer le phénomène en public, ne vaut pas cependant l'observation à la lunette pour des mesures de précision.

Afin de bien faire comprendre la marche des expériences, nous allons en rapporter une complétement, qui a été faite avec un radiomètre dans lequel le moment d'inertie du vase était seulement 17 fois celui du moulinet.

Le vide initial était de 5 millimètres de mercure; à la fin, la pression était remontée à 8 millimètres. La division du vase, qui était arrêtée sous le fil de la lunette, était la vingt et unième. On a mis les deux compteurs en marche à l'instant où l'on a donné la lumière; environ une minute après on a pointé le passage des divisions sous le fil de la lunette et les tours du moulinet, et l'on a obtenu les nombres suivants :

Divisions de la boule.	Temps pointé.	Intervalles δ.	Tours du moulinet.	Temps pointé.	Intervalles.
	s			s	
17	2,3		0	3,9	
16	7,9	5,6 s			
15	12,5	4,6	1	14,4	10,5 s
14	16,4	3,9			
13	20,8	4,4			
12	24,7	3,9	2	23,1	8,7
11	28,1	3,4			
10	31,4	3,3	3	30,3	7,2
9	34,5	3,1			
8	37,6	3,1	4	37	6,7
7	40,7	3,1			
6	43,4	2,7	5	43	6,0
5	46,2	2,8			
4	49,1	2,9	6	48,3	5,3
3	51,4	2,3			
2	54,1	2,7	7	53,6	5,3
1	56,7	2,6			
0	59,2	2,5	8	58,5	4,9
17 en	56,9	Moy. 3,35	8 en	54,6	Moy. 6,83

Dans cette expérience on a commencé à compter lorsque le vase avait déjà tourné de 4 divisions ou de 40 degrés et la rotation observée a été de 17 divisions ou de 170 degrés; le mouvement ultérieur du vase, qui était certainement de plusieurs tours, n'a pas été observé. Les irrégularités des observations tiennent non-seulement à des erreurs de pointage, mais encore à l'imperfection de la division tracée sur la boule, qui a été faite à la main et non pas à la machine. Voilà pourquoi nous ne comparions pas les résultats individuels, mais seulement les résultats moyens déduits du total des observations et qui sont ici :

$$36 \text{ fois } 3,35 \quad \text{ou} \quad \theta = 120^{s},60$$
$$\theta' = 6,83$$
$$\frac{\theta}{\theta'} = 17,65$$

On aurait absolument le même résultat en ramenant par le calcul les observations à une simultanéité parfaite, ce qui est facile, puisqu'on a mesuré le temps nécessaire pour le passage d'une division du vase, et qu'on peut considérer la vitesse comme constante dans l'intervalle d'une division ; on obtiendrait ainsi les nombres suivants :

Tours du moulinet.	Temps observé t	Durée d'un tour. θ'	Divisions du vase calculées au temps t.	Divisions parcourues dans le temps θ'. n	$\frac{\theta}{\theta'} = \frac{36}{n}$.
	s	s			s
0	3,9	»	16,7	»	»
1	14,4	10,5	14,5	2,2	16,4
2	23,1	8,7	12,4	2,1	17,1
3	30,3	7,2	10,3	2,1	17,1
4	37,0	6,7	8,2	2,1	17,1
5	43,0	6,0	6,1	2,1	17,1
6	48,3	5,3	4,3	1,8	20,0
7	53,6	5,3	2,5	1,8	20,0
8	58,7	4,9	0,3	2,2	16,4
				Moy.....	17,65

Nous trouvons ainsi la même moyenne que précédemment, et cela devait être, puisque nous avons pris la précaution de commencer et de finir à peu près en même temps les observations sur le vase et sur le moulinet. Nous nous en sommes donc tenus à la première méthode de calcul, parce qu'elle est plus simple et qu'elle fait disparaître les erreurs accidentelles.

Nos expériences définitives ont porté sur trois radiomètres, dont la forme extérieure était celle d'une boule ; le pied des radiomètres ordinaires avait été supprimé pour diminuer le poids de l'appareil.

Le n° I est celui qui nous avait servi dans les expériences préliminaires. Les bras du moulinet sont en alu-

minium et les ailettes en mica cuit, à faces blanche et noire. La boule est divisée en 36 parties.

Le n° II a les dimensions des radiomètres ordinaires; les bras du moulinet sont en platine et les ailettes sont en platine et mica naturel transparent; comme tous les radiomètres à ailettes blanches, il n'est pas susceptible d'une grande vitesse. La boule est divisée en 36 parties.

Le n° III a ses bras en platine; les ailettes sont en mica cuit à faces blanche et noire; nous leur avons donné une forme elliptique, afin de leur donner tout le développement possible, tandis que les ailettes des deux autres sont carrées comme dans les radiomètres ordinaires. La boule ne porte que 24 divisions.

Dans ces deux derniers appareils le rapport $\frac{I}{I'}$ a été déterminé directement en faisant osciller au bout du même fil d'abord le moulinet et ensuite le radiomètre achevé; on avait alors $\frac{I+I'}{I'} = \frac{t'^2}{t^2}$, en appelant t' et t les durées d'oscillation du fil dans les deux cas.

Les dimensions de ces trois radiomètres sont les suivantes :

	N° I.	N° II.	N° III.
Diamètre de la boule.........	8^cm	6^cm	8^cm
Poids du radiomètre	30^gr,3	26^gr	52^gr,85
Poids du moulinet...........	0^gr,581	2^gr	1^gr,985
Rapport des moments d'inertie.	77	17	45 (¹)

Nous avons expérimenté d'abord sur le n° II, puis sur

(¹) Nous avions fait construire encore un quatrième radiomètre dont les ailettes en mica cuit blanc et noir renfermaient dans leur intérieur des plaques de tôle mince pour augmenter leur poids et permettre de les arrêter au besoin avec un aimant. Le moulinet pesait 3^gr,55, le radiomètre 49 et le rapport des moments d'inertie était 19. Mais nous n'avons pas pu nous en servir : le vase était un peu trop petit et les ailettes venaient de temps en temps frotter contre le vase, ce qui arrêtait leur mouvement.

le n° I, et en dernier lieu sur le n° III. Voici les résultats que nous avons obtenus :

1° *Radiomètre n° II* : $\frac{I}{I'} = 17$.

Pression dans la cloche.	Durée d'un tour du moulinet θ'.	Durée d'un tour du vase θ.	Rapport $\frac{\theta}{\theta'} = \frac{\omega'}{\omega}$.	Torsion initiale.	Arc mesuré.
mm	s	s		o	o
5 à 13	5,40	90	16,7	150	220
5 à 7	6,36	111,6	17,5	40	180
5 à 8	6,83	120,6	17,6	40	170
100	8,75	151,3	17,3	40	140
		Moy.....	17,3		

Deux autres expériences faites à la pression ordinaire ont donné, pour le rapport des vitesses, des nombres discordants, l'un 15 et l'autre 11 ; nous avons dû les rejeter.

La torsion du fil était assez faible pour que, même à la pression atmosphérique, le vase ait pu faire $4\frac{1}{2}$ tours en sens contraire des ailettes, avant de s'arrêter pour revenir sur ses pas.

2° *Radiomètre n° I* : $\frac{I}{I'} = 77$.

Vide dans la cloche.	Durée d'un tour du moulinet θ'.	Durée d'un tour du vase θ.	Rapport $\frac{\theta}{\theta'} = \frac{\omega'}{\omega}$.	Torsion initiale.	Arc mesuré.
mm	s	s		o	o
4	0,815	66,8	82,0	35	250
4	1,315	103,7	78,9	100	160
4	1,638	136,8	83,5	30	160
4	1,820	149,4	82,0	50	130
4	2,220	182,5	82,2	10	100
		Moy.....	81,7		

Dans l'air ordinaire, le vase a fait plus de 5 tours en sens contraire des ailettes, avant de s'arrêter pour changer de sens.

3° *Radiomètre n° III* : $\frac{I}{I'} = 45$.

Vide dans la cloche.	Durée d'un tour du moulinet θ.	Durée d'un tour du vase θ.	Rapport $\frac{\theta}{\theta'} = \frac{\omega'}{\omega}$	Torsion initiale.	Arc mesuré.
mm	s	s		°	°
3	0,756	33,72	44,6	30	300
3	0,830	39,65	47,7	135	375
3	1,100	48,00	43,6	45	225
4	1,142	55,30	48,4	30	390
3	1,172	55,65	47,5	30	225
3	1,200	57,60	48,0	30	255
3	1,363	68,80	50,5	15	270
5	1,444	71,07	48,5	30	270
3	1,492	73,26	49,1	45	285
4	1,632	76,40	46,9	90	180
3	1,650	74,88	45,4	45	225
3	1,782	83,01	46,6	30	255
4	1,917	90,60	47,3	45	180
3	2,635	135,27	51,3	30	240
		Moy.....	47,5		

Dans le vide à 3 millimètres le vase a fait 9 tours et $\frac{1}{10}$, c'est-à-dire qu'il a parcouru 3276 degrés en sens contraire des ailettes avant de s'arrêter, puis il est revenu sur ses pas et s'est mis à osciller.

Il résulte de ces expériences que le rapport des moments d'inertie ayant été successivement

17 45 77,

le rapport des vitesses de rotation a été trouvé de

17,3 47,5 81,7.

Le rapport de la vitesse du moulinet à celle du vase a toujours été un peu trop grand, comme si le vase avait toujours été un peu retardé dans sa marche, et il devait être

en effet retardé par la torsion du fil et par la résistance de la petite quantité d'air qui restait sous la cloche. C'est à ces résistances passives, autant qu'aux erreurs des observations, qu'il faut attribuer l'écart entre le rapport des vitesses et celui des moments d'inertie. On ne peut pas en conclure que les mouvements du radiomètre n'obéissent pas aux lois des forces intérieures. Nous avons déjà vu que ces lois exigent que le radiomètre suspendu la tête en bas ne prenne aucun mouvement sous l'action de la source et qu'en réalité le radiomètre n° I est dans ce cas; nous l'avons aussi vérifié pour le radiomètre n° II, et si nous n'avons pas fait porter la vérification sur le troisième, c'est que nous n'avons pas pensé que cela fût nécessaire.

Ainsi nous devons regarder comme démontré que la cause des mouvements du radiomètre est due uniquement à des forces qui agissent dans l'intérieur de la boule qui entoure le moulinet, et que l'action directe de la source n'y est pour rien. Ce théorème, d'ailleurs, ne préjuge rien ni sur la nature de ces forces intérieures, ni sur la manière dont elles agissent.

SPECTROSCOPE A OCULAIRE FLUORESCENT;

PAR M. J.-L. SORET.

Archives des Sciences physiques de Genève, t. LVII, p. 319; 1876.

Dans une première Note publiée en 1874 (¹), j'ai donné la description d'un *oculaire fluorescent* pouvant s'ajuster à la plupart des spectroscopes et permettant l'étude du spectre ultra-violet. Depuis lors, quelques perfectionnements ont été apportés à la construction de ce dispositif,

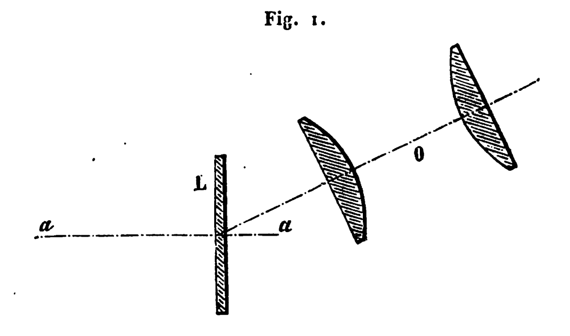
(¹) *Archives de Genève*, t. XLIX, p. 338; 1874.

et, d'autre part, en l'adaptant à des spectroscopes dans lesquels les lentilles et les prismes sont formés de quartz et de spath d'Islande, au lieu de crown et de flint, j'ai réussi à observer les parties les plus réfrangibles du spectre.

Il ne sera peut-être pas inutile de donner quelques indications sur la construction de cet oculaire avec les modifications qu'il a subies.

Je rappelle que le principe de l'instrument consiste à placer dans la lunette du spectroscope, au foyer de l'objectif, une lame transparente et fluorescente représentée schématiquement en L dans la *fig.* 1. Le spectre de fluo-

Fig. 1.



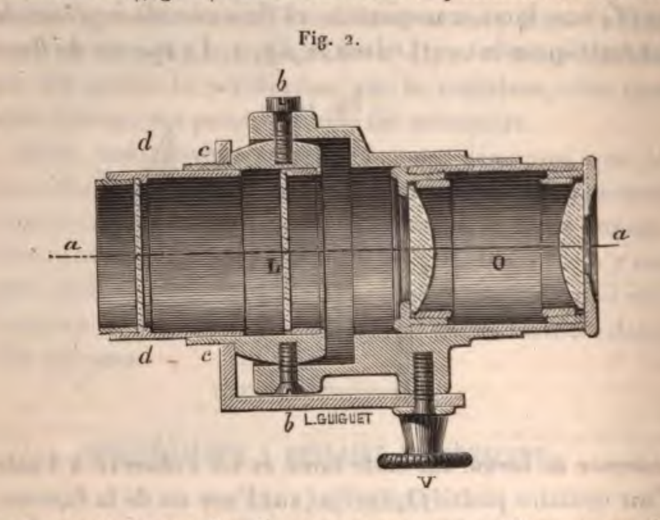
rescence se forme sur cette lame et on l'observe à l'aide d'un oculaire positif O, incliné sur l'axe *aa* de la lunette.

Le dispositif est représenté dans la *fig.* 2 en grandeur naturelle et en coupe horizontale passant par l'axe *aa* de la lunette, l'axe de l'oculaire étant placé dans le prolongement de l'axe de la lunette. Il se fixe à l'extrémité de la lunette, soit directement par le pas de vis *cc*, soit, ce qui vaut mieux, à l'aide d'une pièce intermédiaire. La lunette doit pouvoir *rentrer* suffisamment pour que la lame fluorescente atteigne le foyer de l'objectif.

On enfonce l'oculaire proprement dit dans sa monture, de manière à obtenir une vision nette du spectre projeté sur la lame fluorescente. Si on le laissait, sans l'incliner,

dans la position représentée dans la *fig.* 2, le spectre de fluorescence serait noyé dans la lumière diffuse arrivant à l'œil et, par suite, serait très-peu visible (1); mais, en amenant l'oculaire dans la position représentée dans la *fig.* 1, le spectre se projette sur le fond obscur formé par les parois noircies du tube de la lunette, et il apparaît alors distinctement. Pour que ce déplacement de l'oculaire puisse se faire, la pièce qui le porte est mobile autour d'un axe horizontal *bb* (*fig.* 2); on la fixe dans la position convenable

Fig. 2.



par une vis à pression V portant sur une coulisse en arc de cercle (2). Cette inclinaison de l'objectif a sans doute

(1) M. Helmholtz avait déjà reconnu que dans ces conditions, c'est-à-dire lorsque l'axe de l'oculaire est en prolongement de l'axe de la lunette, la présence d'une lame fluorescente n'augmente pas d'une manière sensible la visibilité des rayons ultra-violets. (Voir *Optique physiologique*, traduction française, p. 352.)

(2) Il est utile que l'oculaire ne soit pas définitivement fixé dans une position inclinée et qu'on puisse le ramener dans l'axe de la lunette, car alors il fonctionne comme un oculaire ordinaire et permet l'observation des rayons visibles du spectre.

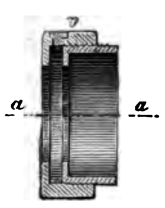
comme conséquence que la totalité de la lame fluorescente n'est plus exactement au point; mais en pratique l'observation n'est pas gênée par là, car toute la partie médiane de la bande spectrale reste au foyer de l'oculaire, et les bords du spectre conservent encore assez de netteté pour que l'apparence générale ne soit pas sensiblement altérée ([1]).

Comme substance fluorescente, on peut employer une lame mince en verre d'urane montée sur une bonnette; deux traits fins, à angle droit, tracés sur la lame jouent le rôle du réticule ordinaire de la lunette. Cette substance convient très-bien pour l'observation de la partie la plus réfrangible du spectre au delà de la raie solaire N; elle donne aussi beaucoup d'intensité dans le violet extrême, mais sa fluorescence est faiblement excitée par les rayons compris entre H et N.

([1]) Lors de ma première publication sur cet appareil, il m'était échappé que M. Baille, dans ses belles recherches sur les indices de réfraction (*Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. VII, p. 184, 1866), avait employé avec succès pour l'observation des raies ultra-violettes une disposition présentant de l'analogie avec celle que j'ai décrite, en ce que l'écran fluorescent placé au foyer de la lunette du spectroscope est entraîné avec elle lorsqu'on la déplace, ce qui permet d'effectuer aisément les mesures angulaires. Mais il y a des différences importantes entre les deux instruments : ainsi, au lieu de faire tomber les rayons normalement sur une lame fluorescente, M. Baille les reçoit sur une bande de papier imbibé de quinine, inclinée à 45 degrés, l'axe de l'oculaire étant à angle droit avec l'axe de la lunette; il résulte de là que la bande de papier ne peut être, dans toutes ses parties, ni au foyer de l'oculaire, ni surtout au foyer de l'objectif; le spectre ne présente quelque pureté que sur une bande médiane très-étroite : comme nous l'avons dit, cet inconvénient est en grande partie évité avec la lame fluorescente normale à l'axe et l'oculaire un peu incliné. En second lieu, le papier renvoie beaucoup de lumière diffuse et le spectre ultra-violet manque d'intensité et de netteté, comme M. Baille le fait remarquer lui-même. Lors de mes premières tentatives, j'avais fait l'essai de divers arrangements analogues au sien, mais je n'en avais pas été satisfait, et j'ai trouvé de grands avantages à observer le spectre par transparence.

Si l'on veut se servir d'un liquide fluorescent, on le place dans la pièce représentée dans la *fig.* 3, qui peut se fixer à la place de la lame L (*fig.* 2). Cette pièce est composée de deux lames en verre très-mince (dont l'une porte deux traits croisés) montées sur deux bonnettes se vissant l'une dans l'autre; on peut ainsi rapprocher les lames en verre autant qu'on le désire, et amener à l'épaisseur convenable (demi-millimètre) la couche liquide contenue entre elles. Une vis v que l'on enlève pendant le remplissage permet la sortie de l'excès de liquide.

Fig. 3.



Lorsque l'obervation doit porter sur les rayons moins réfrangibles que la raie solaire N, la substance fluorescente qui jusqu'ici m'a paru donner les meilleurs résultats est une dissolution aqueuse d'esculine. On la prépare en prenant sur la pointe d'un canif un peu d'esculine que l'on jette dans quelques centimètres cubes d'eau froide, puis on filtre après avoir agité pendant quelques instants. Il est préférable d'employer, pour la dissolution, de l'eau privée d'air par ébullition, afin d'éviter la formation de petites bulles gazeuses qui s'attachent aux lames de verre entre lesquelles on place le liquide de la manière indiquée. La dissolution d'esculine s'altère facilement; au bout de quelques jours, il faut la renouveler. Le spectre de fluorescence sur cette substance est très-lumineux jusqu'à la raie N, mais au delà son intensité va en diminuant rapidement.

Pour la partie du spectre moins réfrangible que N, il y

a avantage à intercepter les rayons les plus éclairants, en plaçant un verre bleu, soit devant la fente du spectroscope, soit en *dd* (*fig.* 2) en avant de la lame fluorescente; mais, pour les radiations plus réfrangibles, ce verre, qui les absorberait, doit être supprimé.

Afin de donner une idée du degré de netteté auquel on arrive dans ces observations, j'indiquerai pour deux parties du spectre les raies que j'ai pu distinguer. J'employais une lame d'esculine et un prisme de flint; la lunette du spectroscope avait 33 centimètres de distance focale; la lumière solaire était concentrée sur la fente à l'aide d'une lentille de quartz.

1° Entre les deux raies H (ou H et K) on distingue à l'oculaire fluorescent cinq raies, dont deux, correspondant aux longueurs d'onde 394,32 et 396,05, sont très-facilement visibles. En observant à l'oculaire ordinaire, avec un verre bleu devant la fente du spectroscope, ces cinq raies m'ont paru plus facilement visibles qu'avec l'oculaire fluorescent. Trois seulement de ces raies se trouvent dans le spectre d'Angström; celui de M. Cornu [1] en contient un beaucoup plus grand nombre.

2° Dans le groupe M, en désignant les raies par leurs longueurs d'ondulation d'après M. Cornu, on trouve que

376,97 376,67 376,33 375,8	se voient sans difficulté.
374,94 374,83	se confondent.
374,54 374,3	se confondent en une teinte floue, s'unissant presque aux raies précédentes.

---

[1] *Annales scientifiques de l'École Normale*, t. III; 1874. — *Archives de Genève*, t. LII; 1875.

373,64 }
373,45 } ne se résolvent pas très-bien.
372,68 (raie M) paraît très-fine.
372,18 }
372,12 } se confondent en une teinte floue se joignant à la raie suivante.
371,97 se distingue.
272,64 }
371,55 } se confondent et sont difficilement visibles.
370,32 à 370,9 forment un groupe qui ne se résout que difficilement.

Il est à remarquer que les raies fines et isolées se distinguent assez facilement (par exemple 376,97), tandis que les raies un peu fortes se confondent volontiers avec les raies voisines (par exemple 373,64 et 373, 45). En concentrant davantage la lumière et en diminuant la largeur de la fente, on pourrait arriver à une netteté encore plus grande.

Sans doute, en mettant ces résultats en parallèle avec ceux de M. Cornu, il est incontestable que la méthode photographique présente plus de délicatesse; cependant ils me paraissent assez satisfaisants et suffisamment précis pour que, dans un grand nombre de cas, on trouve avantage à se servir de l'oculaire fluorescent dont l'emploi est plus simple et plus rapide.

Avec un spectroscope dont les lentilles sont en verre et le prisme en flint, on ne peut guère distinguer le spectre de fluorescence au delà de la raie N (1). Si l'on veut aller plus loin, il faut que les lentilles soient en quartz et les prismes en spath d'Islande (ou quartz). J'ai fait disposer plusieurs spectroscopes dans ces conditions.

---

(1) L'étendue du spectre dépend naturellement beaucoup de la nature des verres; il est très-restreint si le prisme est en flint très-réfringent; avec les prismes à vision directe (système Amici, Janssen), on n'obtient que de mauvais résultats.

Le premier est un spectroscope à vision directe du système Herschel Browning [1], dont les deux prismes sont en spath d'Islande, taillés les arêtes parallèles à l'axe cristallographique; les trois angles de chacun de ces deux prismes sont de 90°, 20° 16′ et de 69° 44′. Le spectre ordinaire est seul dans le champ de l'instrument, et les rayons qui ne sont pas déviés sont déjà des rayons ultra-violets voisins des raies M. Ce système de prisme est monté dans un spectroscope à vision directe de Hofmann, où il remplace le système de prisme ordinaire. La lentille collimatrice et l'objectif sont en quartz. Un prisme de Foucault est placé derrière la lentille collimatrice et ne laisse passer qu'un faisceau de rayons polarisés dans un plan tel qu'ils se réfractent ordinairement dans les prismes; on diminue ainsi la proportion de lumière diffuse.

Avec cet instrument muni d'un oculaire fluorescent à lame en verre d'urane, on peut observer le spectre solaire ultra-violet jusqu'à la raie R; les rayons plus réfrangibles sortent du champ. Il est nécessaire que la lunette soit bien diaphragmée, car il y a beaucoup de reflets et de lumière diffuse malgré l'emploi du polariseur. J'ajoute que les prismes doivent être taillés avec beaucoup d'exactitude, parfaitement ajustés et très-purs. En somme, je ne puis pas dire que j'aie été complétement satisfait de cet appareil que j'avais fait construire dans un but spécial.

Le second instrument est un spectroscope ordinaire du modèle de Steinheil, à lentille de quartz de 33 centimètres de distance focale et prisme de spath d'Islande de 60 degrés, taillé les arêtes parallèles à l'axe cristallographique. Cet appareil remplit très-bien son but. On peut observer, soit le spectre extraordinaire qui est peu étendu, mais assez lumineux, soit surtout le spectre ordinaire dont la dispersion est considérable.

---

[1] *Voir* SCHELLEN, *Spectral Analyse*, 2e édit., p. 119.

Pour mieux faire comprendre le jeu de cet instrument et quelques détails de sa construction, je vais indiquer de quelle manière on l'emploie pour l'observation du spectre solaire. Le faisceau de lumière est réfléchi dans une direction horizontale à l'aide du miroir d'un héliostat, ou d'un porte-lumière. La substance dont est fait le miroir n'est point indifférente. Avec un miroir en verre étamé, la plus grande partie des rayons très-réfrangibles sont absorbés par le verre; il n'en reste que la portion réfléchie à la première surface. Il faut donc employer un miroir métallique. L'argent ou le verre argenté convient bien pour les rayons moins réfrangibles que la raie R ; mais les rayons de plus courte longueur d'onde sont absorbés comme M. Stokes l'a déjà fait remarquer, et un miroir de ce métal est inférieur pour cette partie du spectre à un miroir de verre noir. J'ai obtenu, au contraire, de très-bons résultats avec un miroir d'argentan. Il est à remarquer que la lumière réfléchie sur un miroir de cette substance, et *a fortiori* sur un miroir de verre, est sensiblement polarisée, ce qui n'est pas toujours sans inconvénient, puisqu'elle doit ensuite traverser des milieux biréfringents et doués du pouvoir rotatoire.

Le faisceau de lumière réfléchie est concentré par une lentille de quartz à long foyer ($1^{m},40$) et tombe sur la fente du spectroscope. Cette lentille n'est pas absolument nécessaire, mais elle est utile dans la plupart des cas, car l'observation du spectre fluorescent exige une grande intensité lumineuse.

La fente du spectroscope, commandée par une crémaillère, peut s'écarter plus ou moins de la lentille collimatrice de quartz : ces changements de position sont nécessaires si l'on veut obtenir le parallélisme des rayons, puisque la lentille n'est pas achromatique [1]. Après son passage au

[1]) On verra plus bas que cette lentille est construite d'une manière particulière.

travers du prisme de spath, le faisceau dispersé passe dans la lunette et forme le spectre sur la lame fluorescente. L'ensemble de l'oculaire doit aussi pouvoir se déplacer d'une quantité considérable à l'aide d'un mouvement à crémaillère, parce que l'objectif n'est pas achromatique; il y a de grandes différences de mise au point suivant la partie du spectre que l'on observe.

Avec l'oculaire fluorescent, il se produit habituellement un petit reflet, une petite tache brillante, qui se superpose à la partie centrale du spectre et nuit à la netteté. Ce reflet provient d'une réflexion de la lumière pénétrant dans l'appareil sur la surface courbe de la première lentille de l'oculaire; les rayons, renvoyés comme par un miroir convergent, subissent une nouvelle réflexion sur la lame fluorescente et arrivent en partie à l'œil. On peut atténuer cet effet en choisissant une inclinaison convenable pour l'oculaire; mais il vaut encore mieux disposer devant la partie inférieure de la première lentille de l'oculaire un petit segment circulaire en papier noir ou en clinquant noirci, de manière à arrêter les rayons produisant ce reflet.

Le prisme de spath, du moins celui que je possède, quoiqu'il soit très-pur, ne donne pas une netteté aussi grande qu'un bon prisme de flint. Il diminue de moitié l'intensité lumineuse, puisqu'il donne lieu à deux spectres; on peut éviter ce dernier inconvénient en employant un prisme de spath taillé les arêtes perpendiculaires à l'axe cristallographique, mais alors il n'y a simple réfraction que pour les rayons qui sont rigoureusement au minimum de déviation : toutes les raies d'une réfrangibilité plus grande ou plus faible paraissent doubles, et l'apparence générale du spectre est complétement altérée. Les prismes de quartz présentent cet inconvénient à un moindre degré, mais ils sont peu dispersifs (1).

(1) Pour arriver à une plus grande intensité lumineuse, j'ai fait récem-

Avec l'instrument que nous venons de décrire, lorsque le temps est clair et le soleil un peu haut au-dessus de l'horizon, on distingue très-facilement les raies du spectre jusqu'à R, S et même T (cette dernière surtout dans le spectre extraordinaire).

Cet instrument se prête bien aussi à l'observation du spectre ultra-violet des métaux, pourvu que la lumière ait une grande intensité. En employant comme source de lumière l'arc voltaïque passant entre deux pointes métalliques, on obtient de magnifiques spectres de fluorescence; celui du fer est d'une grande beauté. Avec le cadmium j'ai pu distinguer toutes les raies décrites par M. Mascart jusqu'à la vingt-cinquième ($\lambda = 221,7$). Seulement, pour les rayons extrêmes, le collimateur et la lunette de mon spectroscope ne peuvent pas se raccourcir suffisamment pour la mise au point exact. Avec de fortes étincelles d'induction on peut aussi distinguer les raies; on y arrive surtout aisément, en enlevant la fente du spectroscope et en mettant à sa place les deux pointes entre lesquelles jaillissent les décharges; comme les étincelles ont de très-petites dimensions, elles donnent lieu à des images séparées les unes des autres et très-facilement visibles.

---

ment construire une lunette à lentilles cylindriques en quartz. L'une de ces lentilles, dont la distance focale est de 35 centimètres environ, est fixée à la place ordinaire de l'objectif; l'axe du cylindre dont sa surface fait partie est dirigé verticalement. La seconde lentille n'a que 7 centimètres de distance focale; son axe est horizontal; elle est placée à 28 centimètres environ en arrière de la première, de sorte que leurs deux foyers coïncident sur la lame fluorescente. Il est facile de concevoir que, dans cette disposition, on obtient un spectre aussi étalé, mais beaucoup plus étroit qu'avec une lentille sphérique objective de 35 centimètres de distance focale : la dispersion n'est pas diminuée, mais la lumière est plus concentrée. Pour pouvoir obtenir la mise au point, la construction de la lunette est forcément assez compliquée. Les résultats m'ont paru satisfaisants à première vue, mais je n'ai pas encore pu étudier cet instrument d'une manière complète.

Si l'on doit opérer sur la lumière polarisée, comme nous avons été appelés à le faire, M. Sarrasin et moi, dans nos recherches sur la polarisation rotatoire du quartz ([1]), l'emploi de ce spectroscope présente quelques difficultés. La lumière polarisée qui tombe sur la fente passe par la lentille collimatrice; si celle-ci consiste en une simple lentille biconvexe en quartz, elle fait tourner le plan de polarisation d'un angle différent pour les différents rayons qui tombent ensuite sur le prisme biréfringent. Il en résulte que certains rayons sont interceptés et que le spectre présente des maxima et des minima d'intensité : comme la lentille a une épaisseur variable suivant les points, l'extinction n'est pas complète dans les bandes obscures et l'éclat des bandes lumineuses est aussi atténué. Aussi il y a perte plus ou moins grande d'intensité dans toutes les parties du spectre. Pour remédier à cet inconvénient, qui a été quelquefois signalé, j'ai remplacé la lentille biconvexe en quartz du collimateur par une lentille complexe formée de deux lentilles plan-convexes, parfaitement égales, l'une en quartz droit, l'autre en quartz gauche, et appliquées l'une contre l'autre par leurs faces planes. On comprend que la rotation produite par la première de ces lentilles est *compensée* par la seconde. J'ai obtenu pratiquement de très-bons résultats avec cette lentille compensée, et je crois pouvoir en recommander l'usage dans beaucoup de cas. Ainsi, lorsqu'on opère sur de la lumière réfléchie et par conséquent partiellement polarisée, il y aurait grand avantage à employer une lentille compensée pour concentrer la lumière sur la fente du spectroscope.

Il me reste à dire quelques mots d'un petit spectroscope

([1]) *Voir*, pour notre premier travail sur ce sujet, *Archives de Genève*, t. LIV, p. 253; 1875. Nous publierons prochainement un nouveau Mémoire, dont un extrait a déjà paru dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 30 octobre 1876.

que j'ai fait disposer pour avoir un appareil facilement transportable. Il est de dimensions beaucoup moins considérables que celui qui vient d'être décrit, et il n'a pas de cercle divisé. L'ensemble de l'appareil est mobile autour d'un axe horizontal, en sorte qu'on peut l'incliner et le braquer à peu près dans toutes les directions. Le prisme de spath, enfermé dans une boîte cylindrique en laiton, est mobile au moyen d'un bouton extérieur, de sorte qu'on peut toujours l'amener dans la position du minimum de déviation. La lunette, de 14 centimètres environ de distance focale, est aussi mobile autour du prisme entre certaines limites permettant d'atteindre les rayons les plus réfrangibles; le tube qui porte l'oculaire peut rentrer suffisamment pour obtenir la mise au point dans tous les cas. Les lentilles sont en quartz.

Cet instrument est très-commode pour observer directement une source de lumière, quelle qu'en soit la position (lumière électrique, étincelle d'induction, etc.). Il peut aussi être séparé de son pied et s'adapter à des instruments astronomiques : il se prêterait, je crois, à des observations intéressantes, si on le montait sur un télescope à réflexion (dont le miroir serait formé d'un métal autre que l'argent) ; on pourrait étudier l'intensité relative des rayons ultra-violets dans les bords et le centre du Soleil, dans les taches et peut-être aussi dans la chromosphère et les protubérances.

J'ai employé ce petit spectroscope à l'observation du spectre solaire à différentes altitudes. Dans ce cas, la lumière était réfléchie par un petit miroir d'argentan qu'un aide ramenait constamment dans la position convenable. Une lentille de quartz concentrait les rayons sur la fente du spectroscope. Jusqu'ici je n'ai pu faire à une grande altitude qu'un petit nombre d'observations, soit avec cet instrument, soit avec le spectroscope à vision directe dont j'ai parlé en premier lieu. La meilleure de ces observations

a été effectuée sur la Dent-du-Midi (près de Saint-Maurice, Valais; altitude 3180^m) le 22 septembre 1876, vers midi. J'ai trouvé, comme on pouvait s'y attendre, que l'intensité du spectre ultra-violet est notablement plus forte à une grande altitude que dans la plaine (1); mais je n'ai pas observé qu'il fût plus étendu et je n'ai pas pu distinguer de raies plus réfrangibles que T (2). On peut conclure de là que c'est l'atmosphère du Soleil et non celle de la Terre qui absorbe les rayons solaires d'une plus petite longueur d'ondulation, conclusion admise déjà par quelques savants et confirmée par le fait que la lumière émise par les bords du Soleil exerce une action chimique moins énergique que les rayons émanant du centre. Ainsi la radiation solaire arrivant à la limite supérieure de l'atmosphère terrestre ne contiendrait pas en proportion sensible des rayons plus réfrangibles que ceux que l'on parvient à observer à la surface même de la Terre. Mais, comme on le sait, notre atmosphère exerce ensuite une double action absorbante : l'une, due à la vapeur d'eau ou à d'autres substances gazeuses, est élective et donne lieu aux raies atmosphériques; l'autre est continue, elle agit sur toutes les radiations, mais avec une énergie croissante avec la réfrangibilité. Ce sont probablement les particules solides ou liquides en suspension dans l'atmosphère qui sont la principale cause de ce second mode d'absorption : en effet, dès que le ciel est brumeux, les rayons ultra-violets perdent beaucoup de leur intensité; ils disparaissent complétement, ainsi que les

---

(1) M. Janssen a fait une observation analogue dans les Indes : il a remarqué qu'à une grande altitude on pouvait distinguer par visibilité directe des raies ultra-violettes que l'on n'apercevait pas au niveau de la mer avec le même instrument.

(2) Si je ne me trompe, ce dernier résultat s'accorde avec une observation par projection que M. Stokes avait faite sur le col de Balme (altitude 2200 mètres).

rayons violets extrêmes, lorsque le Soleil est peu élevé au-dessus de l'horizon [1].

Il y aurait de l'intérêt à étudier de plus près cette action de l'atmosphère sur les rayons très-réfrangibles, et le spectroscope à oculaire fluorescent faciliterait beaucoup une investigation de ce genre.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE;

PAR M. W. THOMSON [2].

Traduit par M. JOUBERT.

I. Pour éviter les circonlocutions, nous dirons qu'un corps *fait partie du sol* toutes les fois qu'il communique avec lui par un corps doué d'une conductibilité électrique suffisante pour qu'il ne puisse subsister entre eux une différence sensible de potentiel [3]. Les pierres et en général

---

[1] Cette interprétation des phénomènes, admise par un grand nombre de physiciens, est du reste tout à fait conforme aux résultats que j'avais obtenus dans mes recherches sur l'intensité calorifique de la radiation solaire. (Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 810, 1865, et *Comptes rendus de l'Association française pour l'avancement des Sciences*, p. 292. Bordeaux, 1872.)

[2] *Nichol's Cyclopædia* (1860). — *Reprint of papers on Electrostatics*, p. 192. Toutes les notes qui accompagnent le Mémoire original de M. Thomson ont été traduites intégralement et portent la signature (W. T.). On a cru devoir en ajouter quelques autres, extraites, pour la plupart, des écrits postérieurs de M. Thomson.

[3] Deux conducteurs sont dits au même potentiel électrique quand, mis en communication avec les deux électrodes d'un électromètre, ils ne produisent aucune déviation. Si, au contraire, un effet se produit, la grandeur de cet effet mesure la différence de potentiel des deux corps. Cette différence de potentiel est aussi appelée *force électromotrice*.

(W. T.)

toutes les roches quand elles sont humides, les substances animales et végétales dans leur état ordinaire et non complétement desséchées, possèdent, soit par leur surface, soit dans leur masse même, une conductibilité suffisante pour que cette condition soit satisfaite. Au contraire, certains produits minéraux naturels ou artificiels, comme le verre; des produits végétaux, comme le caoutchouc, la gutta-percha, la résine; des produits animaux, comme la soie ou les fils d'araignée, présentent une résistance assez grande pour servir de support isolant à un conducteur et le maintenir à un potentiel sensiblement différent de celui du sol, soit pendant une fraction de seconde, soit pendant des minutes, des heures, des jours, même des années, sans qu'on ait besoin de renouveler sa charge, soit en le frottant de nouveau, soit en le remettant en communication avec une source d'électricité. Enfin l'air sec ou saturé de vapeur d'eau [1] et probablement tous les gaz et toutes les vapeurs sont complétement dépourvus de conductibilité électrique, c'est-à-dire peuvent s'opposer d'une manière absolue à la tendance que possède l'électricité, de passer d'un corps sur un autre tant que leurs potentiels ne sont pas égaux.

II. Par les mots *surface de la Terre,* on entend la surface qui sépare l'air des solides et des liquides qui composent le globe; l'expression plus précise de *surface extérieure de la Terre* servira à marquer qu'il faut exclure

---

[1] M. Thomson a reconnu que la vapeur qui s'échappe de l'eau bouillante est parfaitement isolante. Il a pu laisser pendant un quart d'heure et plus un corps électrisé au milieu de cette vapeur sans constater la moindre déperdition. D'ailleurs, dans ce cas, la vapeur elle-même, comme l'a montré Faraday, n'est que faiblement électrisée. L'air ordinaire perd complétement son pouvoir isolant entre la température d'ébullition de l'eau et le rouge sombre; il devient alors conducteur et peut décharger complétement en quelques secondes un corps électrisé. Par suite, la déperdition qu'on constate par les temps humides serait due uniquement à la couche d'humidité qui recouvre les supports.

les cavités intérieures et plus généralement toutes les portions de l'espace comprises dans une surface entièrement fermée. Ainsi le sommet d'une montagne, les parois d'une cave ou d'un souterrain jusque dans ses détours les plus inextricables, les parois d'un tunnel, la surface des mers, des lacs, des rivières, la surface de toute chute d'eau formant une nappe continue, comme celle du Niagara, les feuilles et les fleurs, les herbes et le sol qu'elles recouvrent, dans une forêt la surface du sol, celle des troncs et des feuilles des arbres, la surface d'un animal à terre, la surface d'une maison, les parois d'une chambre avec une fenêtre ouverte, font partie de la surface extérieure de la Terre.

III. Au contraire, la Lune, les pierres météoriques, les oiseaux ou les insectes pendant qu'ils volent, les feuilles ou les fruits pendant qu'ils tombent, les poussières qui voltigent dans l'air, les gouttelettes qui se détachent d'une cascade ou qui jaillissent des vagues de la mer, les vésicules des nuages et des brouillards ne font pas partie de la surface de la Terre : leur potentiel peut être très-différent de celui du sol; entre le sol et ces corps, il peut, il doit même exister des lignes de force.

IV. La surface de la Terre définie comme ci-dessus (II) est à chaque instant électrisée en tous ses points, sauf sur les lignes neutres qui séparent les parties négatives des positives. Les parties négatives sont de beaucoup les plus étendues; il doit même arriver que la surface entière soit négative. En effet, dans le grand nombre d'observations faites, soit de jour, soit de nuit, par un temps serein, on n'en trouve qu'une et encore douteuse ([1]) où le sol se soit

([1]) A la station de Guajara, sur le pic de Ténériffe, pendant tout le temps des observations faites de jour et de nuit, pendant plusieurs mois d'un temps parfaitement serein, l'électricité s'est toujours montrée en quantité modérée, mais constamment négative. C'était pendant la période de

montré positif ([1]). Par le mauvais temps, pendant la pluie ou immédiatement après, il est parfois positif, mais ce n'est qu'accidentellement; on peut donc affirmer que, si le hasard voulait qu'à un instant donné le temps fût serein sur toute la surface du globe, cette surface serait à cet instant négative en tous ses points.

V. Quant à l'air lui-même ([2]), aux nuages et aux autres

---

l'alizé N.-E., au milieu même du courant, mais au-dessus de ses nuages. [Prof. PIAZZI SMYTH, *Rapport sur les observations astronomiques faites au pic de Ténériffe* (*Phil. Transact.*, 1858).]

L'électricité dont on parle ici est celle dont se chargeait un conducteur isolé terminé par une mèche à quelque distance du sol. Si elle était réellement négative, c'est que le sol au-dessous était positif. Mais peut-être y a-t-il eu quelque erreur sur le signe provenant, d'une part, de ce que les parois de la cloche qui entourait les feuilles d'or étaient parfaitement sèches et isolantes, et que, d'autre part, on aurait présenté le bâton de résine frotté trop près des feuilles d'or, au lieu de le présenter à l'extrémité supérieure de la tige. (W. T.)

([1]) Dans le cours de quinze années d'observations, Beccaria a noté six cas où l'électricité s'est montrée négative par un temps serein. Dellmann en a constaté deux cas en neuf années. Dans une grande ville comme Paris, il arrive fréquemment que l'électricité soit négative par un temps serein, mais toujours d'une façon accidentelle.

([2]) M. Thomson a reconnu depuis (*Reprint.*, p. 200) que l'air d'une salle est généralement négatif. Il suffit, pour le constater, de mettre la flamme d'une lampe à alcool parfaitement isolée en communication avec un des cadrans de l'électromètre dont l'autre communique avec le sol par l'intermédiaire des tuyaux à gaz. La déviation est à peu près celle que donnerait un élément Daniell communiquant par ses deux pôles avec les cadrans de l'électromètre. On s'est assuré que l'effet produit n'est dû ni à l'électricité propre de la flamme ni aux courants thermo-électriques qui pourraient prendre naissance aux points d'attache des fils de communication.

Pour renverser immédiatement les indications de l'électromètre, il suffit, comme l'a montré autrefois Volta (*Lettres météorolog.*, lettre IV), de mettre pendant quelques instants la flamme d'une lampe à alcool isolée en communication avec le conducteur d'une machine électrique en activité ou avec l'armature intérieure d'une bouteille de Leyde. L'air se trouve ainsi chargé d'électricité positive, et il faut quelquefois plusieurs heures pour qu'il redevienne négatif comme précédemment.

Si l'air d'une salle est négatif, il est bien probable qu'il en est de même de l'air extérieur; il est naturel de penser que les couches inférieures en contact avec le sol négatif se chargent peu à peu d'électricité néga-

masses électrisées suspendus dans l'atmosphère, on n'a jusqu'à présent d'autres indications sur leur état électrique que celles qui sont fournies par l'état électrique du sol lui-même et les variations de cet état (VI). Comme Peltier l'a remarqué depuis longtemps, toutes les observations d'*électricité atmosphérique* faites jusqu'à ce jour ne se rapportent pas à autre chose (XVI et XVII). Il est impossible, dans la nature des choses, de déduire l'état électrique d'un corps non conducteur des actions qu'il exerce à l'extérieur ([1]). On n'y parviendrait qu'en déterminant en chaque point de la masse la direction et la grandeur de la résultante ([2]). La solution serait ainsi complète; mais on peut remarquer que, si l'on voulait connaître seulement la quantité totale d'électricité qu'il contient, il suffirait de déterminer la valeur de la composante normale en tous les points de la surface ([3]). Il faudrait pour cela faire des

---

tive, bien que le potentiel atmosphérique, même tout près de la surface, reste positif; et l'on voit aussi comment dans certaines circonstances ces mêmes couches soulevées pourraient avoir une action prédominante et déterminer accidentellement, comme dans les cas cités plus haut, une électrisation positive du sol.

([1]) D'après le théorème de Green, redécouvert trois fois par Gauss, Chasles et l'auteur de cet article, toute distribution d'électricité à l'intérieur d'un solide, capable de donner un même potentiel à la surface, produit la même action sur un point extérieur; et le problème qui consiste à chercher la loi de distribution intérieure qui donnerait aux différents points de la surface des potentiels variant suivant une loi donnée est indéterminé. (W. T.)

([2]) Soient X, Y, Z les composantes de l'action exercée sur une unité d'électricité placée au point (x, y, z) d'une masse d'air ou d'un corps non conducteur quelconque et ρ la densité électrique autour de ce point, c'est-à-dire la quantité d'électricité contenue dans chaque unité de volume, on a, par un théorème bien connu,

$$\rho = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{dX}{dx} + \frac{dY}{dy} + \frac{dZ}{dz}\right). \qquad \text{(W. T.)}$$

([3]) Soient N la composante normale de l'action exercée en un point d'une surface fermée, $d\sigma$ un élément de la surface et Q la quantité totale d'élec-

observations tout autour de la masse considérée, et les observations en ballon deviendraient alors indispensables.

VI. Cependant, sans quitter la Terre et par suite sans pouvoir arriver à une connaissance complète de l'état électrique de l'air, nous pouvons déduire quelques conséquences importantes des changements de densité électrique qui surviennent à la surface du sol, et voici par quel raisonnement :

Si la Terre était simplement un corps électrisé, placé dans un milieu indéfini parfaitement isolant, soustrait à l'action directe de tout autre corps électrisé et à l'action réflexe de tout corps conducteur ou non placé dans son voisinage et soumis à son influence, la distribution de l'électricité à la surface serait parfaitement définie : elle ne dépendrait que de la forme de cette surface, et théoriquement on pourrait la déduire par le calcul des données purement géométriques que fournit la Géodésie. Si cette surface était exactement sphérique, la distribution serait uniforme; si c'était un ellipsoïde aplati, la densité électrique en chaque point varierait proportionnellement à la perpendiculaire abaissée du centre sur le plan tangent en ce point; la densité serait alors maximum à l'équateur, minimum au pôle, et la différence entre les deux extrêmes égale à $\frac{1}{305}$, différence d'ailleurs inappréciable dans l'état actuel de la Science.

VII. Considérons maintenant une portion étendue de la surface : que ce soit un pays de montagnes ou de forêts, un sol nu ou couvert de végétation, une ville avec ses rues et ses maisons, une mer agitée, la quantité totale d'électri-

---

tricité qu'elle renferme, on a, d'après le théorème de Green dont il était question ci-dessus,

$$Q = \frac{1}{4\pi} \int N d\sigma,$$

le signe $\int$ s'étendant à toute la surface. (W. T.)

cité qui y sera contenue sera très-approximativement la même que sur une nappe liquide absolument calme qui en serait la projection. Mais cette quantité d'électricité sera distribuée d'une façon très-irrégulière : différente sur les hauteurs et dans les vallées, sur les feuilles et sur les troncs des arbres, sur les plantes et sur le sol qu'elles recouvrent, sur les toits et les façades des maisons, sur les parties saillantes et les parties rentrantes d'un édifice, dans une rue ou dans une cour étroite, sur la crète ou dans le creux des vagues d'une mer agitée; la densité sera plus grande sur les parties proéminentes et les surfaces convexes, moindre sur les parties abritées ou concaves, absolument nulle à l'intérieur d'une cavité, sur le sol d'une forêt, sur les parois d'un tunnel ou d'un appartement, alors même que les ouvertures auraient une valeur angulaire considérable.

VIII. Si cette espèce de géodésie électrique donnait en tous les points de la Terre une même valeur pour la densité réduite, on serait en droit de conclure que l'état électrique du sol est tout à fait indépendant de celui de l'air; et alors il n'y aurait que trois hypothèses possibles : ou il n'y a pas d'électricité dans l'atmosphère ni au delà, jusqu'aux étoiles les plus éloignées, et alors les lignes de force qui émanent de la Terre peuvent s'étendre jusqu'à l'infini ou se terminer à la Lune, aux astéroïdes, au Soleil, aux planètes, aux étoiles; ou bien à une distance considérable, dépassant beaucoup la hauteur des plus hautes montagnes, il y a une couche d'électricité de densité uniforme, de quantité égale, et de signe contraire à celle du globe, faisant équilibre sur un point extérieur à l'action exercée par cette dernière, et limitant d'autre part cette action à la portion de l'atmosphère située au-dessous d'elle ([1]); ou bien enfin il n'y a dans l'atmo-

---

([1]) Cette hypothèse revient à regarder la Terre, son atmosphère et le milieu qui l'environne comme formant respectivement l'armature inté-

sphère que des masses électriques présentant quelqu'un de ces modes de distribution en nombre infini, en vertu desquels l'action est nulle sur tout point extérieur, et qui ne peuvent par conséquent modifier la distribution de l'électricité à la surface du sol.

IX. En réalité, la densité électrique, même par le beau temps, est très-différente à un même instant aux différents points de la Terre. Il suffit de se rappeler que toutes les observations (on n'en a que pour l'Europe, mais il est probable qu'il en serait de même partout, au moins dans les zones tempérées des deux hémisphères) montrent que la densité électrique en un lieu donné, par un temps serein, est plus grande en hiver qu'en été, et qu'elle varie avec une périodicité régulière aux différentes heures du jour et de la nuit; et de songer, d'autre part, qu'à un même instant il y a des points pour lesquels il y a été et pour d'autres hiver, jour pour les uns et nuit pour les autres; et par conséquent, il faut admettre comme parfaitement établi que, par un temps serein, l'état électrique du sol est profondément influencé par des masses électriques extérieures. Nous avons déjà dit (V) qu'on ne peut déduire la position exacte et la distribution de ces masses de l'effet qu'elles produisent sur la surface; cependant l'étude du caractère des perturbations qu'elles y produisent permettrait d'assigner une limite supérieure à leur distance [1].

---

rieure, la lame isolante et l'armature extérieure d'une bouteille de Leyde dont l'armature intérieure serait chargée d'électricité négative. La couche positive répandue sur l'armature extérieure n'aurait aucune action sur les points placés à l'intérieur.

[1] Si, à un instant donné, les coefficients des séries des fonctions de Laplace, représentant la densité électrique superficielle réduite au niveau de la mer, convergent moins rapidement que les termes de la progression géométrique $1, \frac{1}{m}, \frac{1}{m^2}, \dots$, on peut assurer que la masse électrique aérienne n'est pas à une distance du centre de la Terre supérieure à m fois le rayon. (*Voir*, pour la démonstration de ce théorème, THOMSON, *Note sur certains points de la théorie de la chaleur, Cambr. Math. Journ.*; nov. 1843).

(W. T.)

Si, par exemple, à un instant donné, la densité réduite au niveau de la mer variait pour toute la surface suivant une loi *harmonique* simple, ou plus généralement suivant une loi présentant tel caractère de continuité qu'il serait facile de définir analytiquement ([1]), c'est que la cause extérieure influençante serait à une distance à laquelle il serait impossible d'assigner une limite supérieure quelconque d'après les observations faites à la surface. Or, si peu que nous sachions sur la loi des variations diurnes de l'électricité par un temps serein, il est absolument sûr que cette loi n'est point compatible avec une distribution de la densité à la surface ayant le caractère de continuité en question; et par suite nous pouvons en toute probabilité conclure du caractère même de ces variations que la cause qui les produit n'est pas à une distance supérieure à quelques rayons. D'un autre côté, si l'on considère que, dans la zone tempérée, la surface de la Terre se déplace en vertu du mouvement diurne avec une vitesse de 500 à 900 milles à l'heure, il paraît évident qu'aucune loi de variation diurne établie sur des observations faites d'heure en heure ne permettrait d'assigner à cette origine une distance moindre que 100 milles. Or, comme jusqu'à présent nous n'avons que des observations faites 3 ou 4 fois par jour pour établir l'existence et même le caractère de la loi diurne, nous ne pouvons pas considérer comme prouvé que la cause de ces variations est située à moins de 50 ou 100 milles de la surface, hauteur que l'on assigne communément, et bien à tort suivant moi, à notre atmosphère.

([1]) Par exemple, proportionnellement au cosinus de la distance angulaire comptée à partir d'un certain point de la surface, ou plus généralement suivant une loi pouvant être exprimée par un nombre fini de fonctions de Laplace, ou plus généralement encore par une série de fonctions de Laplace dont les coefficients varieraient plus rapidement que ceux d'une progression géométrique décroissante. (W. T.)

X. La rapidité extrême des changements de l'état électrique par les mauvais temps et leur coïncidence avec le commencement ou la fin d'une chute de pluie, de neige ou de grêle, nous amène à la conclusion à laquelle avait été conduit le bon sens populaire par une application inconsciente de la loi mathématique dont il était question plus haut : c'est que leur cause et la pluie ont le même lieu d'origine, les nuages orageux.

XI. L'auteur de cet article a observé, même par le beau temps, des variations extrêmement rapides dans l'état électrique du sol. Ainsi, par une nuit d'été parfaitement calme, avec un ciel sans nuages, sans la plus petite apparence d'aurore boréale, il a trouvé, dans l'île d'Arran, des variations dans l'état électrique qui le faisaient passer du simple au double dans l'espace de moins d'une minute. L'électricité qui causait des variations aussi rapides ne pouvait avoir son siége bien loin de la surface (on ne peut s'arrêter, en effet, à l'hypothèse, tout à fait improbable, d'une masse électrique étrangère à la Terre, et se mouvant avec une grande rapidité par rapport à elle) ; il serait possible, et jusqu'à présent rien ne pourrait faire rejeter cette opinion comme improbable, que ces variations fussent dues à des mouvements d'oscillations dans le sens vertical de grandes masses d'air, peut-être celles du grand courant atmosphérique, dans les hautes régions de l'atmosphère. Mais à en juger par des observations récentes et que je rappellerai plus loin (XIV), je croirais plutôt que ces variations remarquables de la force électrique sont dues principalement à des masses d'air électrisées positivement ou négativement et qui se meuvent à moins de quelques milles au-dessus du lieu de l'observation.

XII. Revenons à la question de distribution de l'électricité sur le sol à un moment donné ; considérons un plan horizontal, parfaitement uni, de plusieurs milles de diamètre, une grande plaine ou une portion de la mer ; si la densité

électrique y est sensiblement uniforme, nous ne pouvons, sans monter en ballon et explorer l'état électrique des hautes régions, nous faire une idée quelconque de la distance à laquelle peut se trouver la masse influençante. Mais si, en deux points de l'étendue considérée distants seulement de quelques milles, nous trouvions des différences sensibles de densité, nous pourrions être certains que la masse influençante est à moins de quelques milles et qu'elle ne forme pas une couche de niveau horizontal de densité uniforme. Rien ne serait plus facile que de faire cette épreuve : il suffirait de faire des observations simultanées avec des instruments semblables et placés dans les mêmes conditions, dans deux stations voisines. On pourrait en déduire des résultats extrêmement intéressants, surtout si l'on faisait des observations continues de jour et de nuit, par différents temps, mais principalement par un beau temps.

XIII. Les mêmes raisonnements s'appliquent à une contrée montagneuse, avec cette modification que, dans le cas où aucune masse électrique ne ferait sentir son influence, la densité, au lieu d'être uniforme, varierait considérablement d'un point à un autre. Le problème qui consisterait à déduire de données purement géométriques la loi normale de distribution sur le moindre versant de colline dépasse infiniment la puissance mathématique de l'esprit humain. On pourrait arriver à une solution approchée dans le cas d'une région peu inclinée et dont l'élévation au-dessus du niveau général serait petite par rapport au rayon de courbure de la surface. Mais, pour une contrée accidentée, les données les plus précises et les efforts les plus grands nous permettraient à peine d'évaluer approximativement les valeurs de la densité aux différents points, même en supposant écartée toute influence étrangère. Ainsi, dans une contrée montagneuse, à moins qu'on ne trouve une forte électrisation, là où théoriquement elle devrait être faible, ou

une électrisation faible là où elle devrait être forte, ou encore qu'à deux stations voisines on trouve des résultats contraires à ceux qu'ils devraient présenter eu égard à leur différence de situation et de forme, nous ne pourrons rien déduire sur l'influence de l'air de deux déterminations faites au même instant. Il n'en sera plus de même si les observations sont répétées : car il est bien certain qu'alors même que les densités de deux points voisins auraient des valeurs absolues très-différentes, le rapport de ces densités devrait rester constant si aucune masse d'air ni aucun nuage ne venait exercer son influence.

XIV. Ainsi, si les indications de deux électromètres placés en deux points voisins, dans une contrée montagneuse, conservent entre elles le même rapport, nous ne pouvons rien conclure sur l'électrisation de l'air; mais, si ce rapport varie, nous serons certains qu'il y a des masses d'air ou des nuages électrisés agissant à une petite distance. La première application faite de cette méthode a été décrite comme il suit dans les *Comptes rendus de la Société de Manchester*, 18 octobre 1859. (Extrait d'une Lettre adressée au Dr Joule par le professeur W. Thomson, etc.).

« Je me sers pour observer l'électricité atmosphérique d'un appareil extrêmement simple et commode. C'est tout simplement un vase plein d'eau, isolé, que je place sur une table ou sur le rebord intérieur d'une fenêtre, et qui par un tube laisse couler l'eau en filet très-mince à 2 ou 3 pieds du mur. Avec une charge de 10 pouces et un écoulement très-lent, l'appareil se charge si rapidement que la différence entre le potentiel du vase isolé et celui de l'air au point où le filet liquide se résout en gouttes diminue d'environ 10 pour 100 par seconde. Aussi n'est-il pas nécessaire d'isoler le vase avec une grande perfection. J'entoure le support isolant de morceaux de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique : j'obtiens ainsi par tous les

temps une isolation suffisante; l'appareil ne perd pas par heure 5 pour 100 de sa charge. Il faut faire attention à ce que le conducteur ne présente point de parties aiguës. L'appareil dont je me suis servi à Invercloy était placé près d'une fenêtre sur une table, au second étage; un trou ménagé dans le bois de la croisée laissait passer le tube sans y toucher. L'écoulement se faisait à 2 ½ pieds du mur à peu près, à la hauteur de l'appui de la fenêtre. L'électromètre était placé sur une table à côté, et était chargé par une bouteille de Leyde qui conservait sa charge d'une manière remarquable. Avec 10 éléments zinc-cuivre-eau, il fallait une torsion de 13°,5 pour ramener l'index au zéro. Pendant les quatre jours que j'ai observé, l'effet atmosphérique s'est traduit par des torsions allant de 30 à 420 degrés; la variation de force électromotrice comptée horizontalement à partir du mur a donc été par pied d'air de 9 à 126 éléments zinc-cuivre-eau ([1]). Le temps était au beau fixe, l'air calme ou soufflant légèrement de l'est, avec une légère brume de ce côté. Deux fois dans une demi-heure l'instrument a marqué plus de 420; à ce moment une brise très-fraîche soufflait de l'est. J'avais déjà remarqué cette influence du vent d'est. Invariablement l'électromètre donne par le beau temps de fortes indications positives avant et pendant tout le temps que souffle le vent d'est. Son mouvement commence avant que le moindre souffle se soit fait sentir et il ne rétrograde que lorsque la brise va tomber. Je n'ai jamais observé de ces écarts exceptionnels par un beau temps sans que le vent d'est suivît de près. Un soir d'août

---

([1]) La surface verticale du mur étant une surface de niveau au potentiel du sol, il est évident que les surfaces de niveau voisines sont également verticales jusqu'à une certaine distance. Le potentiel va donc en croissant dans le sens horizontal quand on s'éloigne du mur, comme il va en croissant dans le sens vertical quand, dans un lieu découvert, on s'éloigne du sol. L'expérience montre d'ailleurs que dans les deux cas le potentiel croît proportionnellement à la distance.

je ne sentais pas le moindre souffle du vent d'est, que m'avait annoncé l'électromètre; comme la baie est très-abritée, je sortis en canot et, une fois à découvert, il ne me fut pas difficile au mouvement des vagues de reconnaître que le vent d'est soufflait au large. J'ai fait un de ces essais d'électro-géodésie, que j'ai tant recommandés à l'Association britannique, et, en deux jours, les 10 et 11 octobre, j'ai obtenu des résultats décisifs. Deux de mes assistants, MM. Macfarlane et Russell étaient venus exprès à Arran. M. Russell et moi observions sur le Goatfell avec l'électromètre portatif, tandis que M. Macfarlane, resté à Invercloy, observait à l'électromètre fixe. Nos observations ont été continuées pendant les journées des 10 et 11 : je ne les ai pas encore toutes réduites; mais il ne peut rester aucun doute sur l'existence de masses d'air flottant à une distance du sol qui ne dépasse pas 1 ou 2 milles et agissant fortement sur l'électromètre par l'électricité dont elles sont chargées. C'est la conséquence nécessaire de ce fait qu'en diverses stations les indications simultanées des électromètres ne restent point dans le même rapport. Entre la station d'Invercloy et celle qui était établie au pied du Goatfell, ce rapport n'a éprouvé que de faibles variations. Il n'en a pas été de même pour une seconde station à mi-côte à peu près du Goatfell, à une distance de 2 $\frac{1}{2}$ milles environ à vol d'oiseau; en trois heures le rapport a varié de 113 à 360. Les deux jours au matin, le rapport était 97 à 96 pour l'électromètre fixe et un électromètre mobile placé à une distance de 60 yards près du bord de la mer. Dans l'après-midi du 11, une brise fraîche s'étant élevée de l'est, ce rapport est devenu celui de 108 à 1, l'électromètre fixe donnant l'indication la plus élevée, 350 degrés environ. La brise amenait de la mer une brume légère qui était presque entièrement tombée avant d'arriver à la maison où était l'électromètre fixe. Il ne me semble pas douteux que cette brume ne fût la cause de la différence; elle

devait être chargée d'électricité négative et diminuait d'autant l'indication positive de l'électromètre mobile. »

XV. *Description des électromètres employés dans ces expériences* (1).

XVI. Comme on l'a déjà fait observer plus haut (IV), dans toutes les observations faites jusqu'à ce jour sur l'électricité atmosphérique, ce qu'on a mesuré, directement ou indirectement, c'est l'état électrique du sol (2). On peut faire deux catégories des méthodes qui ont été employées :

1° Celles dans lesquelles on cherche à ramener le potentiel d'un corps isolé à la valeur du potentiel de l'air en un point situé à quelques pieds ou quelques mètres de la surface ;

2° Celles dans lesquelles on isole une portion du sol (V) pour le faire agir ensuite sur un électromètre placé dans une position différente, par exemple dans un local fermé.

Beccaria employait la première méthode, mais dans des conditions très-imparfaites, avec son *fil explorateur* tendu entre des supports isolants fixés à des parties élevées

(1) On a supprimé ici tout un paragraphe dans lequel M. Thomson décrit les électromètres employés dans les expériences qui précèdent. M. Thomson a remplacé depuis ces instruments par d'autres plus simples Ceux dont il est ici question ont d'ailleurs déjà été décrits dans ces *Annales,* 4e série, t. VII, p. 149 ; seulement le lecteur est prié de rétablir, *partout où il convient*, le mot *potentiel* à la place du mot *charge* par lequel il a été traduit.

(2) En effet, la résultante des actions qui s'exercent sur une unité d'électricité placée à une distance h du sol en un point où le potentiel est V_1 est normale à la surface et a pour expression

$$\frac{V_1}{h} = 4\pi\mu,$$

μ étant la densité électrique de la surface dans le voisinage des points considérés.

L'indication donnée par les instruments est proportionnelle à V_1 ; cette indication divisée par h est donc proportionnelle à μ, c'est-à-dire à l'état électrique du sol dans le voisinage du point d'observation.

d'édifices, à des branches d'arbre ou tout autre point élevé de la surface de la Terre (I); Volta, avec sa *lanterne* allumée à l'extrémité d'un conducteur isolé, n'opérait pas dans des conditions beaucoup meilleures. Cette méthode, au contraire, est appliquée dans des conditions parfaites, quand on se sert d'une mèche ou d'une flamme brûlant en plein air, au sommet d'un conducteur bien isolé, procédé employé depuis Volta par beaucoup d'observateurs; enfin et mieux encore, au moyen de l'appareil à écoulement d'eau, imaginé par l'auteur et qui est aussi efficace dans son action qu'il est simple et commode dans son emploi. On comprendra mieux le principe de ces deux méthodes en commençant par la seconde.

XVII. Sur un sol parfaitement uni, supposons étendue une large plaque métallique, et sur cette plaque plaçons un disque de même métal; puis, comme pour le plan d'épreuve de Coulomb, enlevons ce disque au moyen d'un manche isolant et faisons-le agir sur un électromètre dans un lieu fermé : il est évident que nous déterminerons ainsi l'état électrique du sol au moment où l'on en séparait le disque. Ou bien encore élevons une sphère métallique en plein air, mettons-la un instant en communication avec le sol; puis, la communication enlevée, prenons-la par un manche isolant et faisons-la agir sur le même électromètre, nous aurons encore une mesure de l'état électrique du sol. Si même la hauteur à laquelle on porte la sphère est le $\frac{1}{16}$ de la circonférence du disque, l'indication de l'électromètre sera la même dans les deux cas, à la condition que le diamètre de la sphère soit petit par rapport à sa distance du sol, et d'autre part que la capacité de l'électromètre puisse être regardée comme négligeable vis-à-vis de celle de la sphère ([1]).

([1]) Pour que l'indication donnée par l'électromètre soit la même dans

L'idée d'employer un disque n'est introduite ici que comme moyen de démonstration, elle présenterait des difficultés dans la pratique. La méthode de la sphère prise comme plan d'épreuve a été employée par Faraday [1] pour étudier l'état électrique d'une portion du sol sous l'influence d'un bâton de gomme laque électrisé. La même méthode convenablement modifiée et appliquée à l'état électrique du sol en plein air a donné entre les mains de Dellmann, de Kreusnach [2], les résultats les meilleurs

---

les deux cas, il suffit que les deux corps aient des charges qui, dans une enceinte fermée, leur donnent le même potentiel V_1.

Si μ est la densité à la surface du sol et a le rayon du disque, le disque a pris une quantité d'électricité Q

$$Q' = \pi a^2 \mu = \frac{2a}{\pi} V_1, \tag{1}$$

$\frac{2a}{\pi}$ étant la capacité d'un disque (Thomson, *Reprint*, etc., p. 180).

Pour la sphère, on a

$$Q = RV_1,$$

et, d'autre part, si h est la hauteur où elle était au-dessus du sol,

$$\frac{V_1}{h} = F = 4\pi\mu. \tag{2}$$

Les équations (1) et (2) donnent les conditions

$$\pi a^2 \mu = \frac{2a}{\pi} 4\pi\mu h \quad \text{ou} \quad h = \frac{2\pi a}{16}.$$

(1) Un bâton de gomme laque électrisé à sa partie supérieure supporte un conducteur métallique A, en communication avec le sol par un fil qui traverse la gomme laque. On applique la sphère d'épreuves aux différents points de A et l'on mesure à la balance de Coulomb la charge électrique qu'elle emporte. Si l'on met seulement la sphère dans le voisinage de A, il faut la mettre en communication avec le sol.

(2) Dellmann, *Pogg. Ann.*, t. CXII, p. 631. L'appareil de Dellmann se compose essentiellement d'un mât qui peut être soulevé verticalement par un système de cordes et poulies au-dessus du toit. A l'extrémité, on place une sphère de cuivre isolée. Le mât soulevé, on met un instant la sphère en communication avec le sol, puis on la descend, on l'enferme dans une boîte où elle se trouve parfaitement isolée et convenablement à l'abri des déperditions par l'air et on la porte dans le laboratoire où elle est mise en communication avec l'aiguille de la balance imaginée par Dellmann. Pour la des-

qu'on ait encore publiés sur la météorologie électrique ([1]).

XVIII. Supposons maintenant qu'on élève au-dessus du sol un conducteur primitivement en contact avec lui et qu'on l'isole, puis que, par un procédé quelconque, des parcelles de ce corps se détachent continuellement d'un point de sa surface, il est évident que ce point finira par être ramené complétement à l'état neutre et que le corps avec ce point neutre restera en équilibre électrique au milieu de l'air. Le potentiel du corps aura la valeur qui correspond à la surface de niveau qui passe par le point neutre, par le point où se fait la séparation des particules. Une flamme, un gaz chaud qui s'élève d'une mèche allumée sont dans ce cas; la flamme ou le gaz chaud est un conducteur qui s'étend indéfiniment en passant à l'état de mauvais conducteur. Les parcelles dans lesquelles se divise un filet d'eau coulant d'un vase isolé jouent encore le même rôle, mais avec plus de netteté et avec une puissance mécanique plus grande pour entraîner loin du conducteur les particules de matières chargées d'électricité ([2]).

---

cription de cette balance, *voir* DELLMANN, *Pogg. Ann.*, t. LXXXVI, p. 524, et MASCART, *Traité d'électricité statique*, t. I, p. 392.

([1]) M. Dellmann lui-même ne s'est pas bien rendu compte de sa méthode; il n'a pas vu qu'elle revenait simplement à prendre une portion du sol et à l'emporter, au moyen d'un manche isolant, dans un lieu couvert pour la faire agir sur un électroscope; autrement il n'aurait pas, comme il l'a fait, combattu les idées de Peltier. (W. T.)

([2]) En recevant les gouttelettes d'eau dans un vase isolé, on constate facilement que ce vase se charge d'électricité négative, en même temps que le premier se charge d'électricité positive. Si le conducteur d'où l'eau s'échappe est parfaitement isolé, il cesse bientôt de fonctionner électriquement et les gouttes tombent à l'état neutre, tant qu'il ne survient pas de changement dans l'état électrique de l'atmosphère. Tout changement qui se produit, lent ou brusque, détermine immédiatement une variation correspondante dans l'état du conducteur et est accusé au même instant par l'électromètre.

En fait, la ligne neutre tend continuellement à se déplacer, tant par suite des défauts de l'isolation que de la déperdition par l'air; dans un appareil bien établi, c'est cette dernière cause qui l'emporte; son influence

Le dernier écrit publié par M. Thomson sur l'électricité *terrestre*, comme il l'appelle de préférence, est un Discours adressé le 14 janvier 1874 à la Société des ingénieurs-télégraphistes de Londres. Il y arrive à cette conclusion que, par un temps serein, tout se passe comme si le globe était un conducteur chargé d'électricité négative et isolé au milieu de l'espace ; que, pour l'atmosphère, il n'y a aucun fait qui justifie l'opinion ancienne que l'air est chargé d'électricité positive : tout ce que montre l'expérience, au sujet de l'air, c'est que celui qui est près du sol est électrisé négativement. Il ajoute, comme une opinion probable, que l'air des régions supérieures de l'atmosphère doit être chargé d'électricité positive.

L'idée de regarder le globe terrestre comme un conducteur isolé chargé d'électricité négative est celle que soutenait autrefois Peltier. Elle était difficile à admettre tant qu'on était porté à regarder le *vide* des espaces planétaires comme n'offrant aucune résistance à la déperdition de l'électricité; mais cette difficulté n'existe plus depuis qu'on a démontré que l'étincelle électrique ne peut traverser un espace où la raréfaction a été poussée au delà d'une certaine limite.

---

devient même considérable par les grands vents et par la pluie; mais l'appareil à écoulement, en vertu de son action spéciale, tend constamment à ramener la ligne neutre au même point.

C'est là ce qui fait la supériorité de la méthode en question sur toutes celles où l'on se contente de soumettre à l'action de l'air un conducteur isolé, d'abord en communication avec le sol. Un pareil conducteur se met au potentiel de la couche d'air qui est au niveau de sa ligne neutre; mais cette ligne neutre a une position variable avec les conditions actuelles d'isolation et de déperdition de l'instrument; de sorte que, pour un même état de l'électricité atmosphérique, on pourra recueillir les indications les plus variables, depuis celle qui correspond au potentiel de la couche qui passe par le point le plus haut du conducteur jusqu'à zéro; et, par suite, il paraît difficile de prendre ces indications comme une *mesure* de l'effet électrique.

M. Thomson fait d'ailleurs remarquer que la quantité d'électricité négative que représente la charge totale du globe n'est pas très-considérable. Le rayon de la Terre étant de 630 millions de centimètres, sa capacité électrostatique est de 630 *microfarads*. Or cette capacité n'est guère que les $\frac{6}{7}$ de celle du grand câble transatlantique anglais. Il faut donc moins d'électricité pour charger le globe terrestre à un potentiel donné que pour charger le câble transatlantique au même potentiel.

On a déjà cité l'expérience de M. Thomson qui conduit à admettre que l'air extérieur est négatif (V, note 1). Voici une autre forme de l'expérience encore plus démonstrative, dans les termes où il la présente lui-même :

« Supposons deux pièces contiguës communiquant par une porte. Au milieu de la chambre d'observation, à quelques pieds du sol, on a placé un appareil à écoulement d'eau, en communication avec un électromètre. La porte est fermée, les fenêtres ouvertes : l'appareil indique de l'électricité négative. Supposons que, dans la pièce voisine, on fasse tourner une machine électrique portant une lampe à alcool sur son conducteur. Nous fermons les fenêtres et nous ouvrons la porte ; il y aura, si vous le voulez, une cheminée avec du feu dans la pièce où nous opérons. Quand la porte était fermée et les fenêtres ouvertes, l'appel d'air se faisait par les fenêtres ; nous avions l'air du dehors. Quand les fenêtres sont fermées et la porte ouverte, l'air est appelé de la pièce voisine et alors nous voyons l'indication de l'électromètre changer graduellement. Mais, dira-t-on, n'est-ce pas un effet d'influence qui se produit à travers la baie de porte? J'ai prévenu l'objection, j'ai constaté que l'inversion se fait peu à peu. Au moment où l'on ouvre la porte, l'électromètre ne bouge pas ; il reste encore quelque temps négatif ; l'aiguille revient lentement au zéro, le dépasse, puis donne une indication positive. Elle reste au positif tant qu'on tourne la machine dans l'autre

pièce et que la porte reste ouverte. Ferme-t-on la porte ou cesse-t-on de faire tourner la machine, l'aiguille revient lentement vers le zéro, puis passe au négatif, mais beaucoup plus rapidement si l'on ouvre les fenêtres. Cette expérience montre d'une manière irrécusable que l'air du dehors, dans une ville, par le beau temps, est chargé d'électricité négative. Quelquefois cependant je l'ai trouvé positif. Par le mauvais temps et la pluie, il est tantôt positif, tantôt négatif. » (*Journal of the Society of Telegraph Engineers*, t. III, 1874, p. 13.)

SUR L'ANATOMIE ET LA PHYSIOLOGIE DE LA RÉTINE;

PAR M. FRANTZ BOLL,
Professeur à Rome.

(Traduit par M. BERTIN.)

Mémoire présenté à l'Académie de Berlin, le 12 novembre 1876 (¹).

Les nombreux histologistes qui depuis Max. Schultze ont examiné les bâtonnets et les cônes de la rétine, qui sont les organes terminaux du nerf optique, ont toujours cru avoir devant eux ce tissu intéressant à l'état absolument frais ou à l'état de survie. Pourtant il est certain aujourd'hui que pas un de ces expérimentateurs n'a pu voir même une seule fois une rétine de vertébré dans un état de véritable conservation physiologique : car tous ont laissé passer sans les remarquer les propriétés singulières de la rétine vraiment vivante, propriétés que nous allons décrire pour la première fois.

On fait décapiter par un aide une grenouille qui a été conservée dans l'obscurité (il vaut mieux laisser la mâchoire

(¹) *Monatsbericht* du 26 novembre 1876, p. 783-787.

inférieure attachée au tronc). On prépare le plus rapidement possible un des yeux, on le coupe en deux avec des ciseaux et avec une pince fine on enlève la rétine de la couche sombre formée par le pigment de la rétine et la choroïde : on voit alors dans les premiers instants cette rétine colorée d'un rouge pourpre intense, si bien qu'on pourrait la prendre pour un épanchement de sang. Pendant les dix premières secondes, tout au plus pendant les vingt premières (première phase), cette couleur pâlit peu à peu et a d'ordinaire disparu au bout de ce temps ; puis la rétine montre pendant les trente à soixante secondes qui suivent, quelquefois plus longtemps (deuxième phase), un éclat satiné. Peu à peu cet éclat disparaît et la rétine devient complétement transparente ; elle reste dans cet état un quart d'heure et même plus (troisième phase). Enfin elle devient peu à peu trouble et opaque (quatrième phase).

Quant aux causes de ces propriétés optiques, jusqu'ici inconnues, de la rétine fraîche, l'observation microscopique montre que la couleur pourpre de la première phase, de même que l'état satiné de la seconde phase, ont leur siége exclusivement dans la couche des bâtonnets et même seulement dans les segments extérieurs fortement réfringents qui sont formés de lames très-minces et superposées. Ce sont ces appendices qui, dans la première phase, paraissent pourpres et qui dans la seconde phase brillent d'un éclat satiné. Vers la fin de la seconde phase les bâtonnets se gonflent et perdent leur éclat peu à peu, de même qu'ils ont perdu leur couleur pourpre à la fin de la première phase. Leur indice de réfraction se rapproche alors de l'indice des autres couches de la rétine, et la rétine devient pendant cette troisième phase complétement transparente. Enfin l'opacité de la rétine pendant la quatrième phase tient non pas à une altération de la couche des bâtonnets, mais à la coagulation de corps albuminoïdes dans les autres couches de la rétine.

Ces particularités de la rétine vivante s'observent chez tous les animaux qui possèdent la couche des bâtonnets. Parmi les vertébrés je les ai trouvées chez les amphibies, les poissons osseux et cartilagineux, que j'ai pu examiner cet automne en grand nombre à Viareggio, et chez les mammifères. Il est à remarquer que la couleur pourpre de la première phase se conserve en général mieux et plus longtemps chez les animaux à sang froid et chez les espèces à gros bâtonnets (amphibies et poissons cartilagineux) que chez les animaux à sang chaud et chez les espèces à bâtonnets très-fins (poissons osseux et la plupart des mammifères). Chez ces derniers la rétine passe souvent avec une rapidité extraordinaire de la coloration pourpre à la seconde phase.

Dans les deux autres classes des vertébrés, chez les oiseaux et les reptiles, l'étude de la rétine pendant la survie rencontre des difficultés particulières, parce que les rétines de ces animaux présentent, comme on le sait, des colorations constantes vives, qui sont dues à des gouttes d'huile colorée et qui naturellement rendent très-difficile l'observation des changements de couleur pendant la première phase. Pourtant j'ai réussi d'une manière certaine chez le pigeon à constater que la partie centrale rouge de la rétine pâlissait sensiblement pendant les dix premières secondes, de sorte que je dois admettre que la couleur rouge intense de la rétine du pigeon pendant la pemière phase est due non-seulement aux gouttelettes d'huile rouge, mais à un effet optique produit par les segments réfringents des bâtonnets. L'éclat satiné qui caractérise la seconde phase est également très-visible dans la rétine des oiseaux. Par contre dans la rétine des lézards, les seuls reptiles que j'aie examinés jusqu'à présent, je n'ai pu trouver aucune trace des phénomènes qui caractérisent la première et la seconde phase. Je ne puis décider si cela tient à ce que la couleur jaune intense des gouttelettes d'huile cachait le

phénomène ou si le développement très-rudimentaire des segments réfringents était insuffisant pour produire l'effet optique que j'ai décrit.

En dehors du type vertébré, on retrouve cette couleur pourpre caractéristique dans l'organe de la vision. Dès 1842, Krohn a indiqué que les énormes bâtonnets de la rétine des céphalopodes à l'état frais étaient colorés en rouge pourpre. Le même fait est connu pour les bâtonnets des hétéropodes. De même des observateurs ont signalé autrefois la couleur rouge des bâtonnets chez les crustacés, les papillons et les coléoptères. A Viareggio, j'ai eu l'occasion d'examiner de nombreuses espèces de céphalopodes et crustacés marins à l'état frais, et j'ai constaté chez tous sans exception (chez les céphalopodes dans la couche des bâtonnets, chez les crustacés dans les prismes visuels à structure lamellaire) cette même couleur pourpre que j'avais découverte dans la rétine des vertébrés. Chez les invertébrés elle est bien plus intense et se conserve mieux et plus longtemps que chez les vertébrés.

Il semble donc que ce soit une règle tout à fait générale, que cette substance particulière, formée de lamelles superposées, qui, dans la rétine des vertébrés, constitue les segments extérieurs des bâtonnets et des cônes et qui dans l'œil des invertébrés constitue des organes physiologiquement et peut-être aussi philogénétiquement équivalents (à savoir les bâtonnets des céphalopodes et les prismes visuels des arthropodes), montre chez tous les animaux une coloration pourpre très-caractéristique, laquelle est très-intense pendant la vie et en général disparaît extrêmement vite après la mort.

Cette couleur pourpre paraît tout à fait identique dans les yeux de tous les animaux examinés jusqu'à présent. Mon ami et collègue M. Blaserna, qui, pendant que je préparais la rétine d'une grenouille, observait sa couleur avec un petit spectroscope, constata d'abord qu'elle différait tota-

lement de la couleur de l'hémoglobine et s'assura de plus qu'elle ne correspondait pas à une couleur spectrale simple, mais qu'on devait la regarder comme une couleur composée. L'examen microscopique a confirmé cette manière de voir. Quelquefois la couleur dure assez longtemps pendant la première phase pour qu'on puisse constater en examinant la rétine de la grenouille au microscope que, dans la mosaïque de la couche des bâtonnets sur laquelle on a mis au point, toutes les sections de bâtonnets n'apparaissent pas avec une couleur rouge, mais qu'au milieu d'une majorité dominante de cercles rouges, on voit une minorité (environ 10 pour 100 d'après une estimation superficielle) de sections de bâtonnets qui brillent d'un bleu verdâtre.

J'espère pouvoir donner dans une Communication ultérieure des détails sur la nature de la coloration de la substance lamellaire et surtout j'espère pouvoir décider si cette coloration tient à une matière colorante ou à une propriété optique des lamelles incolores, auquel cas elle rentrerait dans la catégorie des phénomènes d'interférence.

Dans une prochaine Communication, je développerai encore quelques conséquences physiologiques qui résultent de la découverte anatomique qui vient d'être exposée : je vais les indiquer en deux mots.

1. La couleur rouge du fond de l'œil dans l'image ophthalmoscopique ne vient pas de l'éclairement des vaisseaux sanguins de la choroïde, elle tient essentiellement à la couleur pourpre propre à la rétine.

2. Cette couleur propre à la rétine n'existe que pendant la vie, et elle ne dure après la mort de l'animal, surtout chez les animaux à sang chaud, que quelques instants. Si l'on observe à l'ophthalmoscope un mammifère mourant (le mieux est de le tuer au chloroforme), le moment de la mort est marqué par un blanchissement soudain du fond rouge de l'œil. Sur ce fait on fondera facilement une méthode

peut-être utile pour la médecine légale et facile à employer pour constater la mort.

3. La couleur propre de la rétine pendant la vie est constamment détruite par la lumière qui tombe dans l'œil. La lumière diffuse du jour fait pâlir la couleur pourpre de la rétine. L'action prolongée des rayons solaires directs (éblouissement) décolore entièrement la rétine. Dans l'obscurité la couleur pourpre intense se rétablit rapidement.

Cette altération objective des segments réfringents des bâtonnets par les rayons lumineux constitue certainement une partie de l'acte de la vision ([1]).

DIVERS TRAVAUX SUR LA PHOTOCHIMIE DE LA RÉTINE ;

PAR M. W. KÜHNE,
Professeur de physiologie à l'Université d'Heidelberg.

(Traduits par M. LIPPMANN.)

I.

LES COLORATIONS DE LA RÉTINE ET LA PHOTOGRAPHIE DANS L'OEIL ([2]).

Dans une Communication récente à l'Académie des Sciences de Berlin (12 novembre 1876), M. F. Boll a publié une belle découverte, qui est, sans aucun doute, extrêmement féconde en conséquences : pendant la vie et chez tous

([1]) Ces faits n'étaient pas encore connus, lorsqu'au mois de juin 1876 j'ai montré à Berlin la couleur rouge de la rétine à MM. Dubois-Reymond, Helmoltz et Pringsheim. Les grenouilles qui servaient à cet usage avaient été conservées dans une chambre modérément éclairée. La démonstration ne me réussit qu'après avoir sacrifié en vain une demi-douzaine de grenouilles. Si l'on a eu soin de conserver les grenouilles dans l'obscurité, il suffit d'un peu d'adresse pour réussir infailliblement du premier coup.

([2]) *Société scientifique et médicale d'Heidelberg* du 5 janvier 1877.

les animaux, la couche des bâtonnets de la rétine n'est pas incolore, comme on l'avait cru jusqu'ici, elle est rouge pourpre.

Pendant la vie, dit Boll, la coloration propre de la rétine est constamment détruite par la lumière qui arrive dans l'œil; elle se rétablit dans l'obscurité; après la mort, elle ne subsiste que quelques instants. Les animaux maintenus à la lumière seraient donc dans une situation moins favorable pour montrer la coloration de la rétine pendant la vie; enfin les animaux éblouis *pendant longtemps* par le soleil montreraient une rétine décolorée. Telles sont en deux mots, d'après Boll, l'action de la lumière et l'action de la vie ou de la survie sur la coloration de la rétine.

Toutes les personnes qui se sont occupées de la rétine se rappelleront avoir entrevu la découverte de Boll. Il y a donc là pour elles l'occasion toujours salutaire de reconnaître les bornes de leur talent d'observation. On se rappellera, par exemple, avoir vu comme un épanchement de sang singulier disparu tout à coup sans laisser de traces ni sur la rétine, ni au-dessous ([1]). Peut-être ce fait passé jusqu'ici inaperçu ne contient-il rien moins que la clef du mystère de l'excitation d'un nerf par la lumière. Dans tous les cas, c'est la première donnée qui nous révèle dans la rétine des actions photochimiques.

Lorsque je voulus procéder à la vérification expérimentale, je crus d'abord, et j'étais confirmé dans cette idée par le Mémoire de Boll, qu'il fallait procéder à l'ablation de l'œil et à l'extraction de la rétine avec la plus grande hâte. Mais je m'assurai bientôt qu'on pouvait y mettre tout le temps que l'on voulait; car la matière colorante pourpre (*Sehpurpur*, pourpre de la vision) subsiste d'une manière tout à fait indépendante de l'état de conservation physio-

---

([1]) En effet, M. Leydig et Max Schultze ont depuis longtemps annoncé la coloration rouge pourpre des bâtonnets de quelques vertébrés.

logique de la rétine. Même après la mort, elle n'est blanchie *que par la seule action de la lumière*. Avec un bon éclairage au gaz, on peut étaler la rétine bien à loisir et la regarder pâlir très-lentement; car la décoloration, qui s'accomplit en une demi-minute à la lumière d'un jour clair, exige ici de vingt à trente minutes, temps bien plus long que le temps admis par Boll pour la durée de la survie. Dans l'obscurité, ou à la lumière d'une flamme de sodium, le *Sehpurpur* subsiste indéfiniment chez la grenouille et le lapin, ou du moins pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures, et en dépit d'une putréfaction manifeste de l'organe.

Dès lors les expériences devenaient bien plus faciles. On fait les préparations dans une chambre noire, éclairée seulement par une flamme de sodium, et on les apporte ensuite à la lumière du jour. On peut encore, bien que ce procédé soit moins parfait, se servir d'une chambre à vitres jaunes, comme celle qui est d'un usage vulgaire dans tous les ateliers de photographes.

Comme on ne peut savoir combien de temps après la mort dure la survie des bâtonnets ou des parties qui les constituent, j'ai soumis des rétines de grenouilles, dans la chambre à sodium, à l'action des réactifs les plus évidemment capables d'altérer leur structure et leur composition, afin de voir ce qu'il en adviendrait de leur coloration et de sa sensibilité à la lumière. La coloration a été détruite à 100 degrés C., par l'alcool, l'acide acétique cristallisé, la soude caustique concentrée et à 10 pour 100. La coloration a résisté au chlorure de sodium à $\frac{1}{2}$ pour 100, à l'ammoniaque concentrée, au carbonate de soude dissous, au chlorure de sodium saturé, à l'alun, à l'acétate de plomb, à l'acide acétique à 2 pour 100, à l'acide tannique à 2 pour 100; elle a résisté à l'action d'un bain de vingt-quatre heures dans la glycérine, dans l'éther, et à la dessiccation sur une lame de verre. Après ces divers traitements, la rétine portée au grand jour était encore rouge, et pâlissait ensuite plus

ou moins vite : le rouge pourpre mettait de une à dix minutes pour passer au chamois, et cette couleur s'évanouissait à son tour. Il est bien entendu que le degré d'intensité de la couleur (la quantité de blanc qu'elle contient) dépend de l'état de transparence de la rétine. Si celle-ci est opaque, on peut s'assurer aisément de la justesse de l'observation faite par Boll, à savoir que la couche extérieure, celle qui contient surtout les bâtonnets, est seule colorée ; car une rétine opaque apparaît blanche sur une de ses faces et rouge sur la face postérieure. L'ammoniaque, qui rend la rétine très-transparente, rend par là sa coloration très-belle. Or, précisément dans ce cas, le rouge résiste à la lumière 10 à 20 fois plus longtemps que si la rétine était à l'état naturel, l'intensité de la lumière étant d'ailleurs supposée la même dans les deux expériences. La coloration de la rétine desséchée résiste aussi très-longtemps, mais elle finit par blanchir à la lumière.

Le mode même de préparation indiqué plus haut montre déjà que toutes les espèces de lumière n'agissent pas sur le rouge de la rétine. Les rayons chimiquement moins efficaces de la raie D ne produisent pas d'effet ; c'est à peine si certaines rétines très-rouges, comme celle de la *Rana temporaria*, montrent à la lumière du sodium une trace de leur couleur propre. La rétine d'un lapin vivant, regardée à l'ophthalmoscope avec cette lumière à peu près monochrome, paraît d'un blanc bleuâtre, quelque peu nacrée ; elle est couverte d'un réseau de vaisseaux sanguins qu'on pourrait croire tracés à l'encre, et d'une netteté étonnante. En éclairant latéralement l'œil d'un lapin albinos avec cette même lumière, on voit la pupille noire. On peut donc recommander expressément d'employer la lumière du sodium, qu'il est si facile de rendre vive, dans toutes les recherches ophthalmoscopiques délicates.

Pour voir quels sont les rayons lumineux qui blanchissent la rétine, j'étalai des rétines sur des lames de verre

dans des chambres noires humides, je les recouvris d'une seconde lame de verre munie de bandes de papier d'étain de 1 millimètre de large et je plaçai sur le tout des lames en verre de couleur ou des dissolutions colorées. Pour le rouge, je pris d'une part du sang dissous et d'une concentration suffisante pour absorber le jaune et l'orangé du spectre, d'autre part des verres qui laissaient passer un peu de violet ; pour le bleu, je pris de l'oxyde de cuivre ammoniacal ; pour le vert, des verres qui réduisaient le spectre à une mince bande verte. Sous le sang, il ne se produisit aucun effet ; sous le verre rouge, il y eut une modification légère au bout de six heures ; dans la lumière bleue, décoloration en deux heures ; dans la lumière verte, en quatre ou cinq heures. Ces expériences, faites avec des intensités faibles et non comparables entre elles, ne donnent pas sans doute des résultats précis, mais clles mettent hors de doute l'efficacité plus grande des rayons les plus réfrangibles, et particulièrement celle des rayons bleus. En soulevant les verres qui recouvraient les rétines blanchies à la lumière, on a trouvé, à tous les endroits protégés par les bandes de papier d'étain, de belles bandes de rouge pourpre inaltéré. Le tout formait une épreuve photographique positive. La lumière du lithium est aussi inefficace que celle qui avait traversé du sang ; par contre la lumière du magnésium, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, blanchit rapidement la rétine. Une fois blanchi, le *Sehpurpur* ne reparaît ni dans l'obscurité, ni dans aucune lumière colorée, ni par l'action de la chaleur, ni par l'action des rayons infra-rouges du soleil filtrés à travers un verre enfumé.

Après avoir opéré, comme le recommande Boll, sur des animaux qui avaient été maintenus dans l'obscurité, j'étais curieux de savoir quel aspect aurait la rétine d'une grenouille exposée vivante à la lumière, puis découverte le plus promptement possible dans la chambre noire. Je m'attendais, d'après les affirmations de Boll, à trouver la

rétine sensiblement pâlie, et cependant elle se montra aussi rouge que toutes les autres. Il est donc inutile de maintenir les animaux dans l'obscurité avant les expériences. Comme j'avais opéré à la lumière d'un ciel couvert, lumière excellente pour le microscope, mais peu intense, je recommençai avec la lumière du magnésium, mais j'eus le même résultat négatif. Je pense donc que Boll se trompe lorsqu'il attribue l'insuccès d'une de ses expériences à l'action prolongée de la lumière sur l'animal vivant ; la lumière a dû agir pendant qu'il maniait la rétine déjà détachée.

Je voulus chercher aussi pourquoi la rétine conserve sa couleur pourpre pendant l'acte physiologique de la vision. A cet effet, j'étalai sur une lame de verre la rétine d'un des yeux d'une grenouille, tandis que je laissais celle de l'autre œil à sa place naturelle dans le bulbe extirpé et largement ouvert par une section équatoriale. On exposa les deux rétines à la lumière d'un ciel couvert jusqu'à ce que la première fût complétement blanchie ; la seconde fut alors reportée dans la chambre noire, arrachée à la lumière du sodium, étalée sur une lame de verre, et de nouveau exposée à la lumière du jour : elle était en ce moment *rouge foncé*, et elle pâlit rapidement. Le ciel restant couvert, je refis l'expérience avec la lumière du magnésium. J'ai toujours trouvé que le rouge de la rétine persiste tant que la rétine reste en place dans l'œil, sur la choroïde, et lors même qu'elle n'est protégée contre l'action de l'air et de la lumière que par une couche infiniment mince du corps vitreux.

J'ai refait l'expérience le jour suivant, par un éblouissant soleil de midi. Voici quel en fut le résultat : la rétine laissée en place dans un œil de grenouille vidé présentait encore, après une insolation de quatre minutes, un certain nombre de taches rouges sur fond chamois ; les bords seuls étaient blanchis. Un *œil intact*, exposé et retourné au soleil pendant vingt-cinq minutes, avait encore sur la rétine des points rouges sur fond chamois ; il est vrai que la pupille

s'était rétrécie par l'action de la lumière. Comme, pour toutes ces expériences, l'extraction de la rétine avait été faite dans la chambre éclairée au sodium, on pourrait croire que, pendant le court espace du temps nécessaire à cette opération, la rétine s'était reposée, ce qui lui avait permis peut-être de recouvrer sa coloration. Ce serait une erreur, et en voici la preuve. Qu'on expose un œil ouvert à la lumière du jour pendant un temps largement suffisant pour décolorer une rétine isolée, puis, en plein jour, qu'on arrache vivement cette rétine, on la verra toujours, pendant les premiers instants, colorée d'un rouge magnifique.

Je suis donc absolument d'accord avec Boll pour admettre que la rétine vivante est décolorée par l'action directe et prolongée des rayons solaires; j'ajouterai que des grenouilles qui ont vécu plusieurs jours dans des caisses de verre exposées au soleil finissent par avoir des rétines incolores. Si je ne puis expliquer comme Boll les expériences qu'il a faites « dans une chambre modérément éclairée », j'interprète comme lui les actions produites par une lumière plus énergique.

Si l'on admet que les actions photochimiques produites dans la rétine arrachée de l'œil correspondent à celles qui se passent dans la rétine de l'œil vivant, on est conduit à penser que, pendant l'acte de la vision, la matière colorante rouge de la rétine subit continuellement l'action destructive de la lumière, et qu'elle est régénérée au fur et à mesure par quelque autre moyen : hypothèse déjà émise par Boll.

Les observations des ophthalmologistes les conduiraient peut-être à expliquer cette action régénératrice par la circulation du sang. C'est là, en effet, une explication facilement admise dans la plupart des cas analogues; mais ici la chose est moins compliquée. Le mécanisme par lequel se régénère le rouge de la rétine doit être cherché moins loin. Il est certain que, chez la grenouille, la circulation n'y est

pour rien, puisque son œil, extirpé et ouvert, montre la même insensibilité à la lumière que lorsqu'il est uni au corps et au système circulatoire. Si l'hypothèse d'une restitution de la matière sensible à la lumière est exacte, il faut donc qu'elle s'applique aux parties de l'œil voisines de la couche des bâtonnets, c'est-à-dire à l'épithélium de la rétine ou bien à la choroïde. C'est là qu'il faut trouver une substance qui empêche la matière rouge de blanchir ou qui la régénère.

On pourrait penser que le pigment noir de la choroïde agit déjà par sa présence, en absorbant les rayons qui ont traversé une première fois la rétine, et qui la retraverseraient une seconde fois si le fond sur lequel elle s'étend était blanc, au lieu d'avoir reçu de la nature une couleur noire comme celle du velours. Mais on n'expliquerait ainsi qu'une diminution, non une suppression totale de l'action décolorante de la lumière. Je me suis d'ailleurs assuré que l'on ne change pas beaucoup le temps nécessaire à la décoloration en étalant la rétine sur un fond blanc, au lieu de le faire sur un fond noir mat.

Les expériences qu'on va lire prouveront, je l'espère, que la cause de la régénérescence certaine et continuelle de la substance sensible à la lumière doit être cherchée ailleurs que dans le pigment, pigment absent du reste chez l'albinos et recouvert chez beaucoup d'animaux par les cellules brillantes du *tapetum*.

C'est la choroïde seule avec l'épithélium de la rétine qui empêche le rouge de la rétine de se décolorer à la lumière.

Pour s'en convaincre, il suffit d'arracher la rétine de manière à y laisser adhérer çà et là quelques débris de la membrane noire, et d'étaler cette rétine sur une lame de verre qu'on expose ensuite de tous côtés à la lumière. L'opération est facile : on extirpe le globe oculaire de manière à y faire une ouverture au point où s'insère le nerf optique.

De cette façon les points d'adhérence des membranes intérieures disparaissent; on coupe alors l'œil en deux perpendiculairement à son axe et l'on fait en même temps quelques sections méridiennes. Il devient facile ensuite d'enlever la rétine sans qu'elle fasse aucun pli. Ces détails ont leur importance; car, si la rétine était mal préparée et plissée en certains points, le pigment pourrait intercepter l'accès de la lumière sur ces points. Vient-on, après que la rétine s'est décolorée à la lumière, à enlever les lambeaux de membrane noire, on constate que les endroits qu'ils touchaient sont seuls restés d'un rouge intense.

Une autre expérience consiste à ouvrir le globe oculaire, puis à le déformer, de manière à faire saillir la rétine en gros plis, et à exposer le tout à la lumière, enfin à détacher vivement toute la rétine : les plis en saillie sont blancs, tandis que le reste est encore rouge.

Je fis alors l'expérience suivante. Dans un œil ouvert par une section équatoriale, je saisis le bord de la rétine sur une certaine étendue, et j'en soulevai la moitié de manière à former entre elle et la couche pigmentée un espace vide où l'on glissa une esquille de porcelaine en guise de soutien. Le tout fut alors exposé à la lumière jusqu'à décoloration complète. Il est d'ailleurs évident que la décoloration ne se montrait que sur la portion soulevée, la couleur de la rétine ne pouvant être vue sur le fond noir et miroitant de la cavité oculaire.

Puis, à la lumière du sodium, je replaçai doucement la portion de rétine soulevée sur son assise naturelle pendant quelques minutes, en m'assurant qu'aucun pli ne s'y était formé. Enfin j'enlevai toute la rétine : elle était d'un rouge uniforme, sans qu'on pût même distinguer par une différence de teinte la portion soulevée. Une rétine blanchie à la lumière redevient donc rouge par son contact avec la membrane qui lui sert de support naturel.

Il restait à répéter toute l'expérience à la lumière du jour.

Elle réussit encore; seulement la portion recolorée resta un peu plus pâle que l'autre.

Je ne doute pas que ces expériences ne fournissent les mêmes résultats à tout le monde. On pourra même opérer comme il suit : détacher entièrement un lambeau de rétine, le laisser blanchir sur une assiette, puis le remettre en place sur la membrane pigmentée : on verra que le lambeau ainsi replacé reprend sa couleur naturelle.

Cette régénération de la couleur rouge s'étant produite à plusieurs reprises, je me demandai si la cavité du fond de l'œil ne contiendrait pas une petite accumulation de matière rouge, et j'y portai un petit morceau de papier de soie : la supposition n'avait rien de fondé, car il sortit de là mouillé, il est vrai, mais incolore.

Sur un œil de grenouille on peut faire ces expériences avec autant de lenteur et de soin qu'on le veut. Seulement, tandis que la présence de la matière rouge et sa sensibilité à la lumière sont des faits indépendants de la vie, la régénération de cette matière suppose l'action des tissus vivants et ne se produit plus quand les tissus sont vraiment morts. Des yeux de grenouilles chauffés à 43 degrés C. dans une dissolution de chlorure de sodium à 0,5 pour 100, puis ouverts et replacés à la lumière, conservent leur rétine décolorée. Comme des yeux traités de la même manière, mais *sans exposition à la lumière,* présentent encore une rétine rouge, il est certain que la décoloration est due à la lumière. Il en est de même pour des yeux morts, au bout d'un jour, à la température de 20 degrés. Remarquons que cette absence de régénération dans l'œil cadavérique montre bien que le pigment noir, comme simple organe physique, n'a aucune action pour la conservation de la couleur de la rétine.

S'il est vrai que la régénération du rouge de la rétine dépende de la survie des tissus qui la portent, il est à prévoir que les organes promptement décomposables des mammi-

fères conviennent peu pour ces expériences. En effet, il paraît alors nécessaire de se hâter. J'ai pourtant réussi, en opérant sur des portions de la moitié postérieure d'un œil de lapin, à retirer des fragments de rétine restés d'un rouge magnifique après deux minutes d'exposition à la lumière, tandis que ce temps suffit amplement à décolorer un fragment de rétine isolé, en tous les points où il n'y a pas coloration sanguine. Même chez le lapin albinos, où les conditions devaient sembler particulièrement favorables, je crois avoir distingué une différence de couleur entre un morceau de rétine en place et un morceau détaché, surtout en étalant plus tard le premier morceau sur une assiette de porcelaine, à côté du second déjà pâli à la lumière. Cependant je ne suis pas tout à fait sûr de ce résultat; car les individus albinos, peu nombreux, que j'ai pu me procurer ici présentaient des rétines d'un rouge peu intense, malgré un long séjour préalable à l'obscurité, et, après l'action de la lumière, elles avaient une coloration orangé pâle, peu variable, coloration dont on a dû voir d'autres exemples chez les mammifères. Il n'en serait que plus intéressant d'étudier cette coloration jaune, laquelle préexiste peut-être à côté du rouge pourpre. Boll a même fait une observation très-importante dans le sens de cette hypothèse. Il annonce en effet que la rétine de la grenouille possède aussi des bâtonnets bleu verdâtre. Il y a des yeux albinos où le rouge est très-développé; j'ai eu l'occasion de le constater dans des expériences dont je rendrai compte plus tard.

De ces dernières expériences, je conclus que l'on reconnaît l'état de survie des organes terminant le nerf optique, non pas à la présence de la matière rouge, ni à la sensibilité de cette matière à la lumière, mais au contraire à la résistance relative du rouge à la lumière. Le fait ainsi reconnu de la longue survie des tissus oculaires chez la grenouille me paraît confirmé de la façon la plus heureuse par les belles expériences de M. Holmgreen sur les courants de

la rétine et leur variation pendant l'excitation produite par la lumière.

Quelles sont les parties de la choroïde qui régénèrent la matière colorante rouge de la rétine? On ne peut encore faire là-dessus que des hypothèses. On sera conduit sans doute à placer cette action non dans la couche vasculaire, mais plutôt dans l'épithélium, regardé avec raison comme faisant partie de la rétine, et dont les cellules entourent les bâtonnets. Cet ensemble, joint à la rétine, constitue non pas seulement une plaque photographique, mais une sorte d'atelier complet de photographie, où l'ouvrier, renouvelant sans cesse la matière sensible à la lumière, remet continuellement la plaque en état, en même temps qu'il efface l'image qui vient de se former.

II.

PHOTOGRAPHIE DE LA RÉTINE OU OPTOGRAPHIE (¹).

La publication du fait, découvert par Boll, que la rétine de tous les animaux est rouge pourpre après un séjour dans l'obscurité et incolore lorsqu'on a tenu les animaux à la lumière pendant un temps suffisamment long, cette publication aura fait penser à presque tout le monde que l'expérience de l'optographie, dont la réussite avait été si souvent mais à tort annoncée, devenait possible et même vraisemblable. Après avoir réussi à montrer, sur l'œil extirpé, la sensibilité de la matière rouge et sa régénération dans la rétine, je ne pouvais plus mettre en doute la possibilité de conserver la trace des petites images que les milieux réfringents de l'œil projettent sur la rétine.

La vision normale exige évidemment une compensation continue entre l'action décolorante de la lumière et l'action

(¹) *Centralblatt f. d. med. Wissenschafft.*, n° 3; 1877.

régénératrice purpurogène de l'épithélium de la rétine. Il est donc clair que pour obtenir un « optogramme », c'est-à-dire une image persistante, il faut trouver un moyen de faire cesser cette compensation.

Dans l'œil des mammifères la fonction purpurogène de l'épithélium s'éteint quelques minutes après la mort; je m'attendais donc à voir se fixer dans l'œil *extirpé* d'un lapin albinos l'image visible et nette des objets éclairés. Toutes les expériences faites dans ce but, en variant de toutes les manières possibles le temps écoulé après la mort, l'intensité de la lumière, la durée de l'exposition et la grandeur des écrans, n'ont pourtant donné que des résultats imparfaits : au lieu d'images nettes, on ne trouvait que des taches blanchâtres, taches dont la position, la forme générale et la grandeur coïncidaient sans doute avec les observations qu'on avait pu faire à l'extérieur de la sclérotique, de telle façon qu'on pouvait regarder l'expérience comme réussie dans ce qu'elle a d'essentiel; mais il manquait encore l'image nette, mesurable, excluant toute incertitude. Néanmoins, j'ai fait part de ces résultats à la Société scientifique et médicale de Heidelberg, le 5 janvier dernier, après ma Communication du même jour.

La cause qui rendait ces images imparfaites est peut-être complexe. Mais il semble qu'elle réside surtout dans l'opacité produite par la mort dans la rétine des mammifères, opacité qui n'empêche pas d'apercevoir une image brillante par translucidité à travers la rétine, la sclérotique, et même à travers le pigment du lapin, mais qui absorbe les rayons chimiques en quantité notable, ainsi que l'ont montré des expériences faites sur l'œil ouvert. Pour la même raison, sans doute, on n'a obtenu ces images imparfaites qu'en se servant de la lumière intense du magnésium ou bien de la lumière du jour.

En opérant sur l'animal encore vivant, il semblait qu'on eût fort peu de chances de succès. Les résultats, d'une per-

fection inespérée, que l'expérience donna ici du premier coup n'en sont que plus heureux et plus intéressants. La tête et l'œil d'un lapin non albinos furent fixés à $1^m,50$ d'une ouverture carrée, de 30 centimètres de côté, pratiquée dans le volet de la fenêtre. On le recouvrit d'un drap noir pendant cinq minutes; on l'exposa ensuite pendant trois minutes à la lumière d'un ciel assez couvert, à midi; puis l'animal fut décapité, l'œil rapidement extirpé à la lumière d'une flamme de sodium, ouvert et plongé aussitôt dans une dissolution d'alun à 8 pour 100. Deux minutes après la mort, le deuxième œil fut soumis exactement aux mêmes traitements que le premier, en laissant le globe oculaire en place dans la tête. Le lendemain matin les deux rétines devenues laiteuses et durcies furent soulevées avec précaution sur leur pourtour, détachées du nerf optique et retournées. Chacune d'elles portait une image brillante à bords nets, à peu près carrée. Dans le second œil, elle était toute blanche et comme tracée avec la règle; dans le premier elle était rose pâle et un peu moins nette. Ces images avaient un peu plus de 1 millimètre carré. L'une et l'autre étaient tombées sur la partie la plus rouge de la rétine du lapin, partie séparée par une zone d'un rouge foncé d'une autre portion de rétine plus petite et d'un rouge plus clair. Il va sans dire que ces images s'effacent à la lumière, au fur et à mesure que cette lumière fait pâlir le rouge qui en forme le fond.

Entre autres témoins compétents de cette expérience, je suis heureux de pouvoir citer, avec son autorisation, mon collègue R. Bunsen.

III.

SECONDE NOTE SUR L'OPTOGRAPHIE (1).

Depuis ma première Note sur ce sujet, j'ai obtenu des résultats si favorables qu'ils valent peut-être la peine d'être brièvement décrits.

Pour faire un pas de plus, j'ai choisi des objets dont certains détails étaient faciles à reconnaître, des fenêtres ou des châssis vitrés dont les membrures étaient convenablement renforcées par des planches.

Un lapin albinos vivant fut placé dans une chambre à une seule fenêtre, son œil d'abord couvert, puis assujetti et muni d'un diaphragme étroit. La distance de la cornée aux premiers carreaux éclairés était de $1^m,75$ (les carreaux placés le plus bas étaient en verre jaune); la distance au sommet arrondi de la fenêtre dépassait 3 mètres. Après une exposition de trois minutes par un ciel fortement couvert, à 11 heures du matin, l'animal fut décapité. L'œil extirpé aussitôt fut placé tout ouvert dans l'alun; deux minutes plus tard, le deuxième œil fut traité comme le premier.

En examinant un instant à la lumière du jour le fond de l'œil retourné, on n'aperçut qu'une surface d'un beau rose uniforme, humide et brillante, mais pas d'image.

L'aspect de la rétine après un séjour de vingt-quatre heures dans l'alun n'en parut que plus surprenant. La face postérieure de l'œil exposé vivant ne présentait qu'une tache pâle à peine sensible; au contraire la rétine de l'œil exposé après la mort présentait l'image parfaite de la fenêtre avec ses six vitres carrées et sa vitre supérieure semi-circulaire, peintes en blanc sur fond rouge, les traverses dessinées nettement en rouge. L'image commençait à la

(1) *Centralblatt f. d. med. Wissenschafft.*, n° 4; 1877.

bande rouge foncé de la rétine, et sa partie inférieure, correspondant au sommet arrondi de la fenêtre, était notablement déformée par la perspective.

La comparaison de ces résultats obtenus avec le même éclairage montre bien que dans l'œil vivant la régénération de la couleur rouge compense continuellement l'effet de la lumière, et empêche ainsi d'obtenir des images persistantes, tandis que le résultat produit sur la rétine exposée après la mort montre un phénomène tout contraire. L'expérience prouve en outre qu'on peut ne pas apercevoir un bon optogramme sur la face antérieure brillante d'une rétine qui n'a pas été durcie.

Encouragé par ce succès, j'essayai de faire de l'optographie de la manière la plus simple.

La tête fraîchement coupée d'un lapin non albinos, qui avait été tenu quelque temps à l'obscurité, fut exposée pendant dix minutes sans aucun appareil au milieu d'un laboratoire recevant le jour de toutes parts, l'œil tourné vers un châssis vitré qui éclairait le plafond. On retourna ensuite la tête pour exposer l'autre œil à la lumière de la même façon. L'exposition fut prolongée pendant dix minutes, parce que ce châssis, muni de vitres dépolies, recevait son jour d'une lanterne éclairée du nord, et que le ciel était très-couvert.

Après un séjour de vingt-quatre heures dans de l'alun à 5 pour 100, on trouva dans les deux yeux des images excellentes sur le revers de la rétine; on y reconnaissait, avec une netteté parfaite, l'encadrement des châssis et les planches disposées au-dessus des vitres dessinés en lignes rouges; un peu plus loin on apercevait l'image d'une seconde fenêtre à laquelle je n'avais pas songé. L'examen microscopique a fait voir que, dans les parties blanches de l'image, les extrémités des bâtonnets étaient parfaitement conservées et présentaient comme d'ordinaire l'apparence d'un gazon touffu.

L'expérience de l'optographie est donc tellement simple, qu'on peut la regarder comme une expérience de cours.

J'ai réussi également à obtenir des optogrammes dans des yeux extirpés, même une heure après la mort, ce qui paraît être la limite. Avec l'œil du bœuf on obtient des images 3 fois plus grandes qu'avec l'œil du lapin, et on peut les observer directement, sans l'emploi de l'alun ni d'aucun autre liquide durcissant. Il suffit pour cela d'isoler la rétine sous l'eau ou sous le chlorure de sodium dilué. Les images sur le revers de la rétine sont directement visibles, et elles présentent une telle netteté, qu'on réussira certainement à obtenir des portraits et d'autres images détaillées, à condition d'opérer par un temps plus clair que celui qui règne actuellement.

IV.

SUR LE ROUGE DE LA RÉTINE (1).

La bibliographie des travaux faits sur la rétine montre que la coloration rouge des bâtonnets, sur laquelle la communication de M. Boll a récemment attiré l'attention, avait été vue dès 1857 par Leydig chez les espèces *Rana* et *Pelobates*, vue de nouveau en 1866 par Max Schultze chez la grenouille, et décrite par lui pour la rétine du rat et du hibou. En outre, les travaux publiés en 1860 par E. Rose sur les effets produits par la santonine contiennent des indications qui se rapportent au *Sehpurpur*. La couleur rose découverte en 1839 par Krohn dans l'œil des Céphalopodes, retrouvée en 1865 par Hensen et l'année suivante par M. Schultze, puis décrite par cet histologiste si savant sur la rétine, dans les bâtonnets des arthropodes et des insectes a donc été signalée depuis vingt ans chez les Vertébrés sans qu'on y ait en général fait attention.

(1) *Centralblatt f. d. med. Wissenschafft.*, n° 11; 1877.

Je n'ai trouvé cette coloration absente que chez la chauve-souris (*Rhinolophus hippoxideros*, Bechst) et chez les oiseaux (pigeon, poule); je l'ai trouvée très-faible chez les énormes organes coniques du *Triton cristatus*, lesquels paraissent former la transition des bâtonnets aux cônes. Nulle part je n'ai vu de coloration dans les cônes; la rétine du serpent (*Coluber natrix*), laquelle ne contient que des cônes sans gouttelettes colorées, est tout à fait incolore. Chez le *Petromyzon*, chez le *Cobitis fossilis*, et surtout chez l'anguille, j'ai vu les bâtonnets nettement colorés en rouge. Des embryons de veau, chez lesquels on distinguait déjà les segments extérieurs des bâtonnets, m'ont toujours présenté la coloration rouge des bâtonnets. Toujours cette coloration disparaît à la lumière.

La coloration rouge des bâtonnets provient d'une substance particulière que l'on peut obtenir soit en dissolution, soit sous forme solide. Le seul dissolvant que je connaisse pour le *Sehpurpur* est la bile ou bien un cholate pur; les bâtonnets à l'état frais s'y dissolvent immédiatement. La dissolution filtrée et claire de *Sehpurpur* est d'un rouge carmin magnifique; à la lumière elle passe rapidement au chamois, puis devient incolore. Tant qu'elle paraît rouge, cette dissolution absorbe toute la lumière du spectre, depuis le jaune vert jusqu'au violet, tandis qu'elle laisse passer tout le jaune, l'orangé et le rouge, et même un peu de violet. Aussi une rétine exsangue étalée dans le spectre paraît-elle grise ou noire depuis le jaune vert jusqu'au violet. Après le passage à la couleur chamois, l'absorption diminue dans le jaune vert et augmente dans le violet.

En projetant sur des rétines un spectre très-pur obtenu par un soleil clair entre 11 heures et 1 heure, au moyen d'une fente de 3 millimètres de largeur et d'un prisme de flint, j'ai vu au bout de quinze minutes ces rétines blanchir entièrement dans le jaune vert et jusqu'au commencement du vert pur, blanchir bien moins dans le bleu-vert, le

bleu, l'indigo et le violet, se décolorer à peine dans le vert et l'orange, et pas du tout dans le rouge et dans l'ultra-violet. Une heure après, la décoloration était complète dans le vert et le vert-bleu, presque complète dans le bleu, avancée dans l'indigo et le violet, sensible à l'extrémité du violet et au commencement de l'ultra-violet, et nulle dans le rouge. Après des expositions longues et répétées, le rouge du spectre semble pourtant altérer le *Sehpurpur*. La lumière du sodium, rendue aussi intense que possible, blanchit entièrement une rétine de grenouille en deux heures.

Depuis mes précédentes expériences d'optographie, j'ai obtenu de nombreuses épreuves d'objets très-variés. La distance de la vision distincte pour un œil de lapin extirpé ou laissé en place est de 19 à 27 centimètres. L'œil fut placé à cette distance d'une glace dépolie formant le couvercle d'une boîte noire ; des figures en papier noir découpé, posées sur la glace dépolie, donnèrent des épreuves parfois très-nettes. Comme les rétines étalées et desséchées sur de la porcelaine se conservent dans l'obscurité, j'ai pu montrer toute une collection de ces épreuves à la Société d'Histoire naturelle d'Heidelberg (21 février). Depuis, le hasard m'a fait découvrir que des rétines desséchées depuis longtemps et qu'on avait seulement regardées par instant à la lumière avaient pris une teinte rouge orangé et que dans cet état elles étaient devenues insensibles à l'action des rayons solaires, même prolongée pendant plusieurs heures. La fixation des épreuves demande donc seulement de la patience.

Avec des yeux de bœuf frais, j'obtins pendant la première heure de la mort d'excellents optogrammes qui étaient, dans les mêmes circonstances, trois fois plus grands que ceux de l'œil du lapin. On peut observer l'image immédiatement et sans recourir à l'alun, en isolant la rétine sous une solution faible de chlorure de sodium.

Enfin j'ai obtenu des optogrammes sur la rétine d'une grenouille pendant la survie. Il suffit d'empoisonner une grenouille par le curare, d'enlever la membrane clignotante, et de tenir son œil dirigé pendant deux heures vers la flamme d'une lampe d'Argand placée à 40 centimètres de distance; puis d'étaler vivement la rétine sur un verre. On voit alors, à l'aide d'un grossissement modéré, l'image nette et reconnaissable de la flamme dessinée comme une tache incolore au milieu de la mosaïque formée par les bâtonnets restés rouges.

Quant à la régénération du *Sehpurpur*, j'ai observé qu'elle se produit en moins d'une heure dans l'œil extirpé et mis à l'obscurité après que la rétine avait été blanchie par une longue exposition de l'animal vivant en pleine lumière.

L'épithélium de la rétine suffit seul pour rendre le *Sehpurpur* relativement insensible à la lumière; car des rétines de grenouilles isolées, mais auxquelles l'épithélium était par hasard resté adhérent, ne se sont décolorées à la lumière que très-lentement.

SUR LA MATIÈRE SUCRÉE CONTENUE DANS LES PÉTALES DES FLEURS;

PAR M. JOSEPH BOUSSINGAULT.

Les fleurs sécrètent des matières sucrées par des glandes réparties sur leurs diverses parties; les pétales présentent quelquefois un appareil excréteur; cependant il arrive aussi que de leur surface dépourvue des glandes apparentes il suinte un liquide sucré, une sorte de miellée. C'est principalement autour des organes essentiels de la reproduction que sont les nectaires où les abeilles viennent butiner les matériaux du miel.

Si, comme il y a tout lieu de le croire, les matières sucrées des fleurs sont élaborées par les feuilles, leur constitution doit être la même que celles dont on a constaté la présence dans les autres organes du végétal ; c'est, en effet, ce que paraissent établir les recherches auxquelles je me suis livré dans ces dernières années, en portant particulièrement mon attention sur les pétales, que les physiologistes considèrent comme des feuilles plus ou moins modifiées.

Les pétales étaient isolés avec soin ; on faisait passer dans un volume d'eau déterminé les substances solubles ; on traitait ensuite la solution par le sous-acétate de plomb, afin d'éliminer les principes non sucrés qui auraient pu réagir sur la liqueur cuivrique ou être transformés en sucre réducteur par l'acide que l'on faisait intervenir pour opérer l'interversion des sucres analogues au saccharose. Généralement on s'est borné à reconnaître la présence d'un sucre réducteur ; néanmoins on a aussi dosé simultanément les matières sucrées dans les pétales et dans les feuilles de la plante sur laquelle la fleur avait été prélevée. Dans quelques cas, les analyses ont porté sur les fleurs ayant conservé leurs organes de reproduction.

Voici les fleurs dans les pétales desquelles on a trouvé du sucre réducteur :

Rose, Lys, Souci, Bluet, Pavot, Cactus, Hortensia, Bourrache, Rhododendron, Yucca, Campanule, Liseron, Géranium, Fuchsia, Giroflée, Glycine, Couronne impériale, Pomme de terre, Dahlia, Ellébore, Phlox, Pétunia, Digitale, Iris, Colchique, Muflier, Renoncule, Camomille, Capucine, *Portulacca* (Pourpier), Genêts d'Espagne, Magnolia, Glaïeul, Asclépiade, Acacia, Châtaignier, Prunier, Mirabellier, Perce-neige, Abricotier, Mahonia, Poirier, Reine-Claude, Cassis, Pommier, Pivoine, Bouton d'or, Pervenche, Hyacinthe bleue, Pâquerette.

On a réuni dans un tableau les résultats de quelques dosages : les matières sucrées ont été désignées sous le nom

de *sucre réducteur,* quand elles réduisaient la liqueur cuivrique, et sous celui de *sucre interversible* lorsque la réduction n'avait lieu qu'après l'intervention d'un acide; dans ce cas, c'était vraisemblablement du saccharose. Le sucre réducteur pouvait être du sucre interverti, du glucose, de la lévulose ou même du sucre inactif, et, ce qui est le plus probable, un mélange de ces divers sucres, ainsi qu'il arrive dans la plupart des fruits sucrés, et comme on l'a reconnu dans le sucre réducteur extrait des pétales de la rose.

		Dans 100 : Matière sèche.	Sucre réducteur.	Sucre interversible
Lis, pétales	Juillet	12,0	2,60	indices
Lis, feuilles	»	16,0	2,75	id.
Laurier-rose, pétales	Juillet	16,0	7,22	id.
Laurier-rose, feuilles	»	26,5	2,46	»
Portulacca, fleurs entières	Août	10,0	4,42	0,65
Portulacca, feuilles	»	5,6	1,27	0,20
Acacia, pétales	Juillet	13,0	3,80	0,00
Acacia visqueux, pétales	Août	17,0	1,46	1,13
Rhododendron, pétales	»	8,0	2,20	0,50
Magnolia, pétales	»	11,5	1,44	0,55
Magnolia, feuilles	»	24,0	1,34	0,76
Oranger, pétales	Juillet	21,0	5,00	0,60
Oranger, fleurs entières	»	22,0	4,11	0,94
Oranger, feuilles	»	28,0	traces	1,30
Gueules-de-loup, pétales	»	14,0	4,83	2,12
Tilleul, fleurs entières	Juin	25,0	0,54	0,27
Tilleul, feuilles	»	33,0	1,08	1,91
Rose, pétales	»	13,0	3,40	indices

Les pétales, on le voit, renferment de notables proportions de sucre, atteignant, d'après les dosages précédents rapportés à la substance normale, c'est-à-dire à la fleur non desséchée, en moyenne 4 pour 100. La cellulose, les principes immédiats non sucrés y entrent pour de faibles

quantités. Par exemple, dans les pétales de la rose, on a dosé :

Cellulose et matières insolubles...........	7,60
Sucre réducteur......................	3,40
Substances solubles autres que le sucre.....	2,00
Eau et matières volatiles...............	87,00
	100,00

Les feuilles cueillies en même temps que les fleurs ont fourni moins de sucre, en moyenne 2,2 pour 100. On a recherché si, pendant leur exposition à l'air, alors qu'elles sont détachés de la plante, les fleurs perdent du sucre.

I. En 1869, au mois d'octobre, dans 100 grammes de fleurs entières de muflier, on a trouvé : sucre exprimé en sucre réducteur.................. 6^{gr},82

100 grammes des mêmes fleurs restèrent exposées à l'air pendant trente-six heures. On dosa, après l'exposition : sucre......................... 5,77

Sucre disparu..... 1,05

II. En juillet 1876, dans le laboratoire d'Unieux, on répéta cette expérience sur des pétales de rose.

100 grammes de pétales contenaient : sucre réducteur.................................. 3,40

100 grammes des mêmes pétales, après être restés à l'air pendant cinq jours, renfermaient : sucre réducteur................................ 2,40

Sucre disparu..... 1,00

Cette perte tient à ce que les pétales se comportent dans l'atmosphère comme les parties du végétal non colorées en vert ; elles absorbent de l'oxygène en exhalant de l'acide carbonique ; et les faits que j'ai rapportés mettent hors de doute que du sucre est brûlé ou modifié pendant l'exposition de la fleur à l'air.

L'action comburante ne s'exerce d'ailleurs que sous l'influence de l'eau de constitution, elle est ralentie pendant la dessiccation, nulle sur un organe sec. C'est pourquoi les feuilles et les fleurs, après avoir été séchées rapidement, conservent une partie du sucre qu'elles renfermaient au moment où on les a cueillies.

SUR UN FER MÉTALLIQUE,

TROUVÉ A SANTA-CATARINA (BRÉSIL);

PAR M. A. DAMOUR.

Ce fer, que l'on présume être d'origine météorique, a déjà été analysé, au Brésil, par MM. Guignet et Osorio (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du 6 novembre 1876), qui l'ont trouvé composé de 64 pour 100 de fer et de 36 pour 100 de nickel.

M. Daubrée, en ayant reçu quelques échantillons, m'a demandé d'en faire l'examen.

Ce métal est en masse compacte, présentant la couleur et l'éclat métallique particulier au fer forgé. Il se laisse entamer à la lime. Quoique malléable, on peut le briser aisément sous une forte flexion. Sa cassure est à grains fins et montre une certaine stratification en quelques places. Une de ses surfaces étant polie et traitée par un acide laisse apparaître les dessins particulièrement connus sous le nom de figures de Widmanstetten.

Réduit en limaille et humecté d'eau, il ne s'oxyde pas au contact de l'air : on sait que le fer, placé dans les mêmes conditions, s'oxyde rapidement.

Sa densité, prise sur des fragments de diverses grosseurs, m'a donné les nombres suivants : 7,825, 7,836, 7,747.

MM. Guignet et Osorio avaient trouvé 7,750.

Ces différences dans la densité des échantillons semblent indiquer qu'il n'y a pas homogénéité parfaite, soit dans la composition, soit dans la structure du métal.

Un fragment pesant $0^{gr},6600$, étant traité à froid par l'acide nitrique étendu de six fois son volume d'eau, s'est dissous, dans l'espace de quarante-huit heures, avec un très-faible dégagement de gaz nitreux, et a donné une liqueur verte. Le fer, placé dans les mêmes conditions, donne une liqueur brune.

Dans l'acide chlorhydrique étendu de six fois son volume d'eau, il ne se dissout qu'avec une extrême lenteur : il se comporte de même avec l'acide sulfurique.

Sa dissolution nitrique étant chauffée jusqu'au degré d'ébullition laisse dégager des vapeurs d'acide nitreux, et le fer passe alors au maximum d'oxydation. Si l'on sature par l'ammoniaque la liqueur acide, il se précipite de l'oxyde ferrique, et la liqueur ammoniacale retenant de l'oxyde de nickel en dissolution reste colorée en bleu.

Une dissolution chlorhydrique de ce fer, étant traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, n'a pas donné de précipité.

Il y avait lieu d'examiner si ce même métal renfermait du carbone, du soufre, du phosphore et du silicium.

Pour la recherche du carbone, 1 gramme de ce fer, réduit en copeaux à l'aide d'une scie, qui n'a pas changé de poids après l'opération, a été traité par une dissolution de bichlorure de mercure, suivant la méthode de M. Boussingault, décrite dans son savant Mémoire sur la transformation du fer en acier. Le fer et le nickel ont été dissous; le carbone est resté mêlé à du protochlorure de mercure insoluble dans l'eau. On a recueilli le tout sur un filtre taré; puis, après avoir séché et détaché la matière restée sur le filtre, on l'a placée dans une nacelle en platine et l'on a chauffé le tout dans un tube de verre traversé par

un courant d'hydrogène sec; le protochlorure de mercure s'est volatilisé, le carbone est resté à l'état de poudre noire très-légère. Son poids s'élevait à $0^{gr},0020$ pour 1 gramme de fer analysé. Chauffé au rouge, au contact de l'air il a brûlé rapidement. Une minime quantité de phosphure de fer et de nickel est restée dans la nacelle.

Pour trouver le soufre, on a traité le métal dans un matras d'essayeur par de l'acide sulfurique étendu de quatre fois son volume d'eau. On a chauffé la liqueur et l'on a fait passer le gaz qui s'en dégageait dans une dissolution neutre de nitrate argentique. Il s'est formé un faible précipité de sulfure d'argent. Les dernières parties du métal résistant à l'action de l'acide sulfurique, on a ajouté de l'acide chlorhydrique qui a achevé la dissolution. Les gaz ont été alors recueillis dans une dissolution ammoniacale de nitrate argentique, et il s'est déposé une nouvelle quantité de sulfure d'argent. Ce sulfure, étant décomposé par l'eau régale, a servi à déterminer la proportion du soufre qu'on a dosé à l'état de sulfate de baryte.

Quant à la recherche du phosphore, on a dissous le métal dans l'acide nitrique; le nitrate ferrique a été évaporé à siccité dans une capsule en platine, et le résidu chauffé jusqu'au rouge naissant, puis on l'a mêlé avec du carbonate de soude et de potasse, et fondu le tout au rouge-cerise. On a repris la masse par l'eau chaude : les oxydes de fer et de nickel sont restés insolubles. La liqueur alcaline retenait le phosphore à l'état de phosphate. On a sursaturé cette liqueur par l'acide nitrique, et l'on y a versé du molybdate d'ammoniaque. Le phosphate ammoniaco-molybdique qui s'est déposé a servi à déterminer la proportion du phosphore contenu dans le métal.

Pour trouver le silicium, on a suivi la méthode de voie sèche recommandée par M. Boussingault. 1 gramme de fer réduit en limaille a été chauffé au rouge-cerise,

pendant trois heures, au contact de l'air. Le métal est passé à l'état d'oxyde magnétique, et le silicium s'est oxydé. On a placé le tout dans un tube en platine chauffé au rouge-cerise et traversé par un courant de gaz acide chlorhydrique. Le fer et le nickel ont été entraînés à l'état de chlorures volatils. Il n'est resté dans la nacelle qu'une faible quantité de silice à l'état de poudre blanche très-légère et qu'on a volatilisée par l'addition de quelques gouttes d'acide fluorhydrique.

Le nickel a été séparé du fer en dissolvant l'alliage des deux métaux dans l'eau régale : saturant la liqueur acide par le carbonate de soude et précipitant l'oxyde ferrique par l'acétate de soude, on l'a chauffée jusqu'au degré d'ébullition. L'oxyde de nickel resté dans la liqueur après filtration et séparation de l'oxyde ferrique a été précipité par la potasse, on l'a recueilli sur un filtre et lavé à l'eau chaude. En reprenant l'oxyde ferrique par un acide et le traitant une seconde fois de la manière qui vient d'être exposée, on a encore obtenu une petite quantité d'oxyde de nickel qu'on a réunie à la précédente. Après dessiccation, l'oxyde de nickel réduit par l'hydrogène a donné la proportion de nickel métallique contenue dans l'alliage analysé, sauf cependant une faible quantité de cobalt dont la présence a été reconnue et qu'on a extraite ultérieurement.

On a dosé ce dernier métal par la méthode de M. Fischer, au moyen du nitrite de potasse versé dans la dissolution neutre et concentrée de nickel et de cobalt, en se conformant aux prescriptions recommandées.

Le dosage du fer a été effectué au moyen du permanganate de potasse versé dans la dissolution sulfurique et chlorhydrique de l'alliage.

En résumé, l'analyse a donné les résultats suivants :

Fer	0,6369
Nickel	0,3397
Cobalt	0,0148
Soufre	0,0016
Phosphore	0,0005
Carbone	0,0020
Silicium	0,0001
	0,9956

Cette analyse a été faite dans le laboratoire de M. Boussingault, avec le concours empressé de ses dévoués préparateurs.

On peut observer que les faibles proportions de carbone et de silicium trouvées dans le fer de Santa-Catarina approchent beaucoup de celles que l'on constate dans les bonnes qualités de fer obtenues dans l'industrie, et la quantité de nickel qu'il renferme dépasse notablement celle que l'on rencontre dans les fers météoriques connus jusqu'à ce jour. C'est sans doute à la forte proportion du nickel que cet alliage naturel doit sa résistance à l'oxydation au contact de l'air humide et à l'action des acides sulfurique et chlorhydrique dilués.

NOTE SUR LE SUCCIN OU AMBRE JAUNE,

PAR M. REBOUX.

(Lettre à MM. les Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique*.)

Vous m'avez permis d'extraire quelques lignes d'un ouvrage manuscrit qui exposera, d'après des échantillons parfaitement authentiques, tout ce que contient l'ambre naturel : fourmis, papillons, chenilles, araignées dans leurs toiles; mouches, coléoptères, dyptères, sauriens, batraciens, coquilles, plumes, feuilles, plantes, graines,

fruits, cônes, écorces, bois, pyrite, bulles d'air, goutte d'eau salée; fluorescence purpurine ou aventurinée, irisée et dichroïde.

J'examine ensuite quelles ont été les opinions au sujet de l'ambre jaune dans les temps anciens et chez les divers peuples.

Les anciens considéraient l'ambre comme une matière précieuse, ils en faisaient des ornements et y gravaient l'image de leurs divinités.

Les Egyptiens l'appelaient *sacal* ou *checheleth*. C'était un des trois aromates qui composait l'encens du Tabernacle.

Les Philistins l'appelaient *sachaleth* et les Phéniciens *séchéleth;* les Scythes l'appelaient *savium* pour *saelium*, les Grecs *électrum*. *Chachal* signifie pleurer.

L'ambre provenait, disait-on, des pleurs des sœurs de Phaéton métamorphosées en peuplier.

Homère, dans l'Odyssée, 73, 18, 296, désigne indistinctement l'ambre ou un alliage d'or et d'argent sous le nom d'*electrum*.

Le palais de Ménélas était orné d'ambre.

Le commerce de l'ambre du nord avec les Phéniciens est encore bien controversé. Hérodote, dans sa description de l'Europe, ne fait pas mention de l'ambre du nord. D'après Pythéas, les Goetons ou Goths habitaient le pays de l'Ambre. C'est Tacite qui parle le premier de l'ambre de Prusse; l'ambre, au moins jusqu'à l'an 300, n'était pas tiré de la Prusse, mais de la péninsule Cimbrique, du Jutland ou de l'Elbe inférieure.

L'ambre arrivait à travers le continent sur les côtes de la Méditerranée, et en Ligurie, sur les bouches du Pô. Hatria ou Atria, fondé par les Pellasges, sur les bords de l'Adriatique, était le centre du commerce du bronze et de l'ambre, et le grand chemin d'occident en orient.

Les Assyriens ont beaucoup gravé et sculpté sur ambre;

ils l'appelaient *electra*, c'est-à-dire pierre du soleil, et les Grecs ont fait de ce mot *electron*.

Thalès découvrit le premier l'attraction de l'ambre frotté pour les poussières, d'où est venu, comme on sait, le mot *électricité*.

Les gladiateurs romains portaient souvent sur eux des amulettes en ambre, avec cette inscription : *Je vaincrai.*

Pour les anciens l'ambre se formait en Lydie, de l'urine du lynx, d'où le nom de *Lyncurium;* ils ne connaissaient ni sa nature, ni son origine végétale.

L'art byzantin nous a légué très-peu d'objets en ambre; mais le moyen âge et la renaissance l'ont beaucoup travaillé; ils en ont fait des médaillons, des coffrets sculptés, des vierges, des christs, des reliquaires.

Le nom d'ambre a été introduit en France par les Croisés, tiré du mot arabe *ambar;* les Espagnols l'appellent encore *ambrara* et les Italiens *ambra;* mais ces noms sont moins significatifs que ceux que lui donnaient les Romains (*lapis ardens*); les Allemands l'appellent *Bernstein*. Les deux noms signifient *pierre qui brûle*.

Les Grecs actuels appellent encore aujourd'hui l'ambre *Bérenikenstan*.

Après la paix de Tilsitt, on voyait au Louvre une quantité d'objets en ambre, de toutes nuances, travaillés de toutes les formes.

Je crois que la Sicile a fourni presque tout l'ambre aux anciens, comme les bords de la mer Baltique le fournissent actuellement au monde entier. Quoique l'on ait trouvé de l'ambre un peu partout, il n'y a eu jusqu'à présent que ces deux centres notables de production.

J'arrive au but de ma Communication, c'est de le distinguer de l'ambre factice, du copal et de tout autre produit analogue.

Origine de l'ambre.

A l'époque éocène, l'emplacement de la mer Baltique était occupé par une immense forêt qui comprenait presque tout le continent du Nord. On a retrouvé, en draguant à 2 mètres au-dessous du fond de la mer, trente-deux espèces de conifères, un peuplier, un aulne, deux saules, un châtaignier et des genévriers. Des conifères découlait une résine qui, ayant subi une transformation dans le sein de la terre, est devenue l'ambre : c'est le *Pinus succinus* qui a donné la plus grande quantité. Plus de douze cents espèces d'objets ont été trouvées dans l'ambre, tant animaux que plantes et minéraux.

Lorsque la résine découlait de l'arbre, elle répandait une odeur aromatique qui attirait les mouches, et les araignées tendaient leurs toiles pour les prendre et les

Fig. 1.



reptiles venaient poursuivre les uns et les autres; tous ces animaux se trouvaient englués : une nouvelle couche de résine découlait sur eux; et ils se trouvaient emprisonnés pour toujours. La résine restait quelquefois ac-

crochée à l'arbre, mais souvent elle tombait à terre et enveloppait les objets sur lesquels elle coulait, tels que pyrites, coquilles et gouttes d'eau salée.

L'ambre se tire de la terre, en l'exploitant par mines; on le ramasse aussi avec le scaphandre, au fond de la mer; autrefois on le trouvait sur les berges après les orages, mais ce mode de récolte n'est plus usité.

L'ambre est de droit régalien. En Prusse, nul ne peut fouiller dans sa propriété sans payer un droit au gouvernement, ce qui lui rapporte environ 600 000 francs par an.

La location se fait par arpents, par années et par semaines.

La Compagnie Becker et Statien, qui drague avec plusieurs bateaux à vapeurs sur les côtes du Königsberg, paye pour certains parages jusqu'à 400 thalers par jour.

La production de l'ambre en 1874 a été de 175 000 kilogrammes, de toutes qualités et de toutes grosseurs, expédiés dans toutes les parties du monde. Les belles qualités sont employées pour fabriquer des pipes et des porte-cigares, des perles à colliers, des coffrets, des bijoux, et toutes espèces d'ornements et d'objets de tabletterie.

Un lustre en ambre, fabriqué par Hartmann, envoyé à l'Exposition de Vienne, a été acheté par l'empereur de Russie 75 000 francs.

On distingue l'ambre naturel de l'ambre factice et de toute autre matière ayant quelque analogie physique avec lui, notamment le copal, par les caractères suivants :

1° Le copal est jaune, plus ou moins foncé, mais toujours unicolore; il a à la surface quelques points jaunes, comme du soufre cristallisé.

L'ambre, au contraire, un morceau de 12 centimètres de long, a toujours un bout qui n'est pas de même nuance que l'autre.

2° Si vous frottez un échantillon sur la paume de la main

près du petit doigt, pendant quelques secondes, et s'il exhale une odeur forte et aromatique, c'est de l'ambre, car le copal n'a pas d'odeur ni l'ambre factice non plus.

3° Par suite d'une exposition trop longue à l'air, l'ambre perd quelquefois son huile essentielle et son aspect caractéristique; mais si l'on gratte le copal avec la lame d'un canif, il s'en dégage une poussière très-fine qui s'élève en l'air; la même opération effectuée sur l'ambre, il s'en détache quelque râpure qui tombe en bas.

4° L'ambre peut se courber en l'enduisant de suif de chandelle, et le promenant sur la flamme pendant quelques minutes, le côté sur lequel il doit plier doit être plus chauffé que l'autre; en appuyant fortement sur les deux bouts, on lui imprime la courbure.

L'ambre factice et le copal ne peuvent pas se plier.

5° L'ambre vrai est toujours plus dur que le factice et le copal. Il suffit de pincer avec l'angle de la dent un coin de l'objet, si c'est du copal ou de l'ambre factice, il s'égrène comme du pain desséché; le vrai résiste et s'écrase difficilement.

5° *bis*. L'ambre résiste au frottement de l'ongle; sur du faux ou copal, l'ongle finit par pénétrer.

6° L'ambre se coupe, se râpe, se scie, se polit, mais ne peut jamais se recoller, ni se souder comme les autres matières ci-dessus mentionnées.

7° Pour faire le vernis, on fond le copal dans un matras de cuivre, sur un feu ardent, à une température peu élevée; à 100 degrés, l'eau contenue dans la résine forme une vapeur considérable; liquéfié, le copal conserve sa couleur jaune.

8° L'ambre ne peut se fondre qu'à 400 degrés de chaleur, il devient noir en répandant une odeur d'acide sulfhydrique très-manifeste, au point que les hommes qui surveillent l'opération sont obligés de s'éloigner pour res-

pirer l'air frais. Si l'on y ajoute 33 pour 100 d'huile de lin, il fond à 150 degrés.

9° Sa densité est de 1,09 à 1,11.

10° La densité du copal est de 1,04.

11° La densité de l'ambre factice est de 1,05, mais un peu variable.

12° L'ambre naturel donne à la distillation des aiguilles d'acide succinique, les différents copals n'en donnent pas.

Analyse de l'ambre jaune par Schrötter.

Carbone	78,82
Hydrogène	10,23
Oxygène	10,90
	99,95

Employé à faire des porte-cigares, l'ambre factice fond aussitôt que le feu du cigare l'atteint; le copal ne fond pas, mais se craquèle en plusieurs morceaux. L'ambre naturel résiste même au fourneau de la pipe.

ÉTUDE SUR LA PART DE LA LUMIÈRE DANS LES ACTIONS CHIMIQUES ET EN PARTICULIER DANS LES OXYDATIONS;

PAR M. P. CHASTAING,
Pharmacien en chef de l'Hôpital des Cliniques.

INTRODUCTION.

L'étude de l'action chimique des rayons lumineux ayant été faite déjà tant de fois, ces recherches avaient été entreprises dans le but de mesurer la part de la lumière dans certaines actions chimiques; mais l'ensemble des déterminations m'a permis de constater que, bien que les résultats soient variables presque à l'infini, l'effet des radiations lumineuses pourrait cependant être exprimé en quelques lois simples.

Ce travail se compose de trois Parties. La première comprend trois Chapitres. J'étudie dans le premier l'action des radiations simples sur des composés métalliques et des sels; dans le second, sur les composés organiques, dans le troisième, sur le mélange des sels et des composés organiques.

La deuxième Partie porte sur l'étude des actions chimiques qui accompagnent parfois la fluorescence.

La troisième Partie contient des recherches sur la part de la lumière dans la formation lente de quelques éthers, corps qui se produisent avec absorption de chaleur.

HISTORIQUE.

Les travaux faits sur l'action chimique de la lumière sont

tellement nombreux qu'on ne saurait songer à en faire un exposé complet; aussi je ne rapporterai que les grandes découvertes, sans m'occuper des points de détail.

Les premiers faits précis ne datent que de 1770 [1], époque où Scheele reconnut que le chlorure d'argent noircit de préférence dans les rayons violets du spectre. Trente ans plus tard, Ritter et Wollaston constatèrent l'existence des rayons ultra-violets invisibles en démontrant que du chlorure d'argent placé dans le prolongement du spectre solaire, et un peu au delà du violet, y noircit très-rapidement [2]. Les rayons calorifiques n'étant point placés de ce côté du spectre, l'effet produit devait être attribué à une action chimique particulière exercée par le rayonnement lumineux. Ce n'est du reste pas sans quelques doutes que Gay-Lussac et Thenard (comme auparavant Rumford) avaient avancé que les effets chimiques dus à l'action de la lumière provenaient de la chaleur développée par ces divers rayons en tombant sur les corps. Ils avaient fait remarquer en effet que les actions chimiques développées par les rayons violets sont plus énergiques que celles des autres rayons dont l'influence thermométrique est plus grande.

Les expériences de Seebeck, sur le mélange de chlore et d'hydrogène, celle de Bérard, qui divisait le spectre en deux parties, comprenant l'une du vert au rouge, l'autre du vert au violet, donnent les mêmes résultats.

On admit donc que dans le spectre la partie chimiquement active était la région bleue violette et ultra-violette.

Ces rayons, qui agissent sur le chlorure d'argent, suivent dans leurs actions la loi des interférences. Young le constata en opérant avec un système d'anneaux colorés, Arago avec les franges de Fresnel, et M. Abria, en 1833, obtint l'em-

---

(1) BECQUEREL, *De la lumière, ses causes et ses effets*, t. II, p. 45.
(2) DESAINS, *Leçons de Physique*, t. II, p. 685.

preinte du phénomène que l'on observe avec la pince de tourmaline. On constate de plus que ces actions s'étendent aux rayons invisibles ([1]).

Ces faits n'étaient pas les seuls connus, car bien avant on avait constaté que la lumière possédait d'autres propriétés : « Petit vit, en 1722, qu'une dissolution de salpêtre et de sel ammoniac donne au Soleil des cristaux plus beaux qu'à l'ombre. Chaptal montre que des rayons lumineux tombant sur une capsule décident la cristallisation à l'endroit même où ils sont dirigés. Dorthez, avec des flacons contenant du camphre en solution, constata qu'ils présentaient des cristallisations du côté exposé à la lumière.

Des cristaux prismatiques de sulfate de nickel, séléniate de zinc, se transforment à la lumière en octaèdres à base carrée. Du phosphore étant mis dans le tube barométrique, le tube se couvre de paillettes rouges brillantes. L'effet se produit rapidement dans les rayons violets du spectre, lentement dans les rouges ([2]) ».

Cette action de la lumière sur différentes substances devait être utilisée : « A la fin du siècle dernier, Charles, dans les cours qu'il faisait à Paris, utilisait les propriétés du chlorure d'argent pour obtenir sur un papier enduit de cette substance les silhouettes fugitives d'objets qu'il pouvait appliquer contre le papier lui-même ([3]) ».

Wedgwood et Davy firent les mêmes essais sans obtenir de meilleurs résultats. Les recherches continuèrent de 1813 à 1829. J.-Nicéph. Niepce inventa l'art de copier les gravures sur l'argent poli, au moyen du bitume de Judée. Daguerre entre en collaboration avec lui en 1829, et tous deux travaillent jusqu'en 1833, époque où mourut Niepce.

([1]) DESAINS, *Leçons de Physique*, t. II, p. 685.

([2]) BECQUEREL, *De la lumière, ses causes, ses effets*, t. II, p. 46 et 47.

([3]) DESAINS, *Leçons de Physique*, t. II, p. 254.

Daguerre continua ses essais et peut-être n'eût-il pas été plus loin que Niepce si un heureux hasard ne lui était venu en aide. Une capsule pleine de mercure avait émis dans une chambre obscure des vapeurs qui avaient produit une image en agissant sur une plaque d'argent iodée, dont l'exposition à la lumière avait été trop courte pour développer une image.

« On paya en Allemagne jusqu'à 120 francs des images faites par Daguerre (¹) ». Avec cette découverte commence dans l'histoire de la chimie de la lumière une seconde période, la période pratique, dont les progrès peuvent se constater encore chaque jour. Après Daguerre, Claudet accélère l'action de la lumière en exposant la plaque iodée aux vapeurs de chlorure d'iode; Fizeau employa l'eau bromée; Foucault le bromure de chaux (²).

L'année où fut publié le procédé de Daguerre, 1839, Fox Talbot indiqua un procédé pour reproduire des dessins sur papier. Niepce de Saint-Victor (1847) substitua au négatif de Talbot le négatif sur verre albuminé à l'iodure de potassium; mais bientôt l'emploi du collodion fit disparaître les défauts de l'albumine. Les perfectionnements furent rapides, car on prit soin de mettre en présence, pour les soumettre à la fois à l'action de la lumière, des corps sur lesquels elle exerce des actions inverses très-marquées, ce qui produisait les *effets superposés*.

Les travaux de M. Poitevin (1850), sur les composés formés par le mélange de bichromate de potasse et de gélatine, etc., trouvèrent leur application à la Photographie. On fit des impressions au gallate de fer; on reproduisit des images sur verre et sur porcelaine avec de la poudre de charbon et différentes couleurs; on employa les sels d'urane,

---

(¹) VOGEL, *Photographie et chimie de la lumière.*
(²) DESAINS, *Leçons de Physique*, t. II.
(³) POITEVIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXII, p. 192.

de fer et de cuivre, absolument comme on avait employé les sels d'argent.

Enfin, l'héliochromie présenta les objets avec leurs couleurs naturelles.

Tels sont, en abrégé, les résultats produits par l'action de la lumière; mais, comme ce n'est point cette partie de la question que j'ai étudiée, je donnerai seulement ces quelques détails qu'il ne m'était pas possible de supprimer.

Dans tous ces travaux, l'idée qui domine est généralement l'idée pratique; on cherche le résultat d'abord, la propriété de la radiation est chose secondaire, on semble se préoccuper moins des propriétés réelles des radiations que des résultats obtenus avec ces différentes radiations dans des cas particuliers.

Une troisième période s'ouvrit enfin, lorsqu'on comprit que scientifiquement ces données pratiques étaient insuffisantes : on étudia alors l'action des rayons simples sur différents corps et M. Becquerel ramena la question sur son vrai terrain, c'est-à-dire à l'étude physico-chimique d'un certain nombre de corps. Il est impossible de songer à donner ici un abrégé, quel qu'il soit, de ces remarquables travaux, car les effets produits par la lumière sont tellement variables, les expériences révèlent des résultats si surprenants (résultats qui semblent parfois contradictoires), qu'on ne peut donner une analyse complète de ces recherches [1].

De l'ensemble ressortent néanmoins les conclusions suivantes : la lumière blanche produit ordinairement une réduction lorsqu'elle agit sur les sels ; avec les corps organiques il n'y a rien, ou une oxydation, surtout si le corps organique est mêlé à un sel. Enfin on constate des transfor-

---

[1] Ces expériences sont réunies dans le livre de M. Becquerel, *De la lumière, ses causes, ses effets*; 1870.

mations moléculaires. En séparant les radiations, l'effet constaté est celui que produisent les radiations violettes et ultra-violettes : ces rayons restent donc nommés *rayons chimiques*. Dans quelques cas particuliers, les rayons rouges et avoisinants ont aussi leur action, action continuatrice ou annihilatrice, c'est-à-dire détruisant l'effet du rayon violet. Le spectre chimique resta donc placé, mais moins exclusivement déjà, dans la région violette et ultra-violette, car, d'un côté, M. Becquerel cita un grand nombre d'expériences dans lesquelles l'action chimique n'était point limitée à ces dernières régions; de l'autre, les chimistes, « passant en revue les exemples les plus frappants des phénomènes chimiques produits par la lumière et s'attachant à préciser dans chaque cas la réfrangibilité des rayons actifs, remarquèrent que les radiations violettes et ultra-violettes, appelées si souvent *radiations chimiques*, n'étaient point les seules dont il fallait tenir compte [1]. » C'est, du reste, à la même conclusion que je me suis vu conduit par les expériences qu'il m'a été possible de faire. Mais, de plus, j'ai constaté pour chaque radiation une uniformité d'action bien plus marquée que les expériences antérieures ne le faisaient supposer.

Un dernier point très-important a été étudié, c'est l'évaluation du pouvoir chimique du Soleil. La solution d'un tel problème est pleine de difficultés : si en effet on opère sur des corps qui en se combinant ou en se dissociant dégagent ou absorbent de la chaleur, les calories mises en liberté ou absorbées viennent ajouter leur action à celle du Soleil. Ainsi le cas étudié par Bunsen et Roscoë [2], avec le mélange de chlore et d'hydrogène, dégage de la chaleur [3].

---

[1] WURTZ, *Dictionnaire*, article *Lumière*.
[2] BUNSEN et ROSCOE, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 352.
[3] *Voir* JAMIN, *Cours de Physique*, t. III, p. 508.

La question a été reprise par M. E. Marchand (¹), en 1876. Il s'est servi d'un mélange à équivalents égaux de perchlorure de fer et d'acide oxalique. Ce mélange donne un dégagement d'acide carbonique. Des déterminations de M. Marchand résulte que « la force de réaction qu'il a vue agir et qu'il a mesurée est 16127 fois moins active que celle déterminée par MM. Bunsen et Roscoe » (²).

On ne connaît donc point le chiffre par lequel il convient de représenter l'action chimique du Soleil.

J'ai laissé de côté ce point difficile et j'ai étudié le genre d'action chimique déterminé par les radiations plutôt que la valeur absolue de cette action.

PREMIÈRE PARTIE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Les mêmes radiations tombant sur différents corps devraient produire, à l'intensité près, le même effet : on constate qu'il n'en est point ainsi. C'est que la condition essentielle pour que la radiation lumineuse produise un effet est que le corps sur lequel elle tombe soit susceptible de l'absorber pour la transformer ensuite en travail chimique : or les rayons lumineux absorbés varient avec la couleur, avec la nature et même avec l'état du corps. Quand on devra étudier l'action d'une radiation spéciale, on choisira donc des corps qui absorbent, qui éteignent cette radiation. Règle générale : les corps métalliques les plus facilement influencés sont ceux dont les atomes sont les plus lourds.

Les recherches qui suivent portent sur l'action de la

(¹) E. Marchand, *Annales de Chimie et de Physique;* 1876.

(²) E. Marchand, *loc. cit.*

radiation violette, de la radiation verte, de la radiation jaune et de la radiation rouge.

Afin de partir des cas les plus simples, l'action exercée sur les corps métalliques a été étudiée la première.

J'ai cherché à calculer exactement l'action photochimique ; mais immédiatement j'ai constaté que, même dans des conditions de températures égales, les effets chimiques dans des temps égaux n'étaient point proportionnels à ces temps. Je n'ai point réussi à trouver une loi applicable aux différentes valeurs données par mes expériences, même en prenant une mesure arbitraire.

On sait en effet ce qu'il faut penser des différentes méthodes suivies pour mesurer l'action chimique absolue du Soleil. Mais j'ai constaté que, s'il est vrai que d'un côté il n'est point possible de trouver des valeurs absolues, d'un autre côté on trouve très-facilement des rapports entre les actions produites dans différentes radiations ; ces rapports sont variables, mais entre des limites relativement faibles, tandis que la valeur absolue de l'action le serait entre des limites très-écartées. Voilà pourquoi j'ai déterminé surtout les rapports des différents effets produits à des instants donnés plutôt que leur valeur absolue.

Un grand nombre d'expériences demandant des semaines et même des mois, j'ai dû me résoudre à employer le plus souvent des verres colorés, dont l'analyse, afin d'éviter toute erreur, a été faite au spectroscope. Pour les expériences qui demandaient peu de temps, j'ai employé la lumière du spectre ; j'ai fait de plus quelques essais avec celle du gaz.

Quant aux méthodes suivies pour effectuer mes mesures, je les exposerai en leur lieu dans le courant de ce travail.

CHAPITRE PREMIER.

ACTION DES RADIATIONS SIMPLES SUR LES COMPOSÉS MÉTALLIQUES.

Avant d'aborder l'étude des radiations simples, je dirai quelques mots de l'action de la lumière blanche.

Action de la lumière blanche. — Quand la lumière blanche agit sur un composé binaire altérable, presque toujours on constate quelquefois rapidement, quelquefois seulement à la longue, une réduction.

Finalement l'effet obtenu dans la lumière blanche est absolument le même que celui obtenu avec la lumière violette; il n'y a qu'une différence de temps, l'action étant moins rapide dans la lumière blanche. Dans certains cas, mais rarement, il y a oxydation.

L'action de la lumière blanche devra donc être considérée comme réductrice; c'est l'idée admise pour les cas ordinaires. Quant aux faits d'oxydation, ils sont attribuables, comme on le verra, à une action chimique secondaire, ou à une absorption élective des rayons.

L'étude des rayons simples rendra compte de ces cas particuliers.

Rayons violets. Rayons ultra-violets. — Ces rayons, lorsqu'ils agissent sur un sel ou sur un composé binaire, ne manifestent aucune action, ou produisent une réduction.

Leur action est la même que celle de la lumière blanche ; mais entre les deux effets existe une différence très-grande : c'est que tel effet produit en un temps donné dans la lumière violette demande un temps beaucoup plus long pour se produire dans la lumière blanche. L'effet de la radiation violette et des radiations avoisinantes est donc, à l'intensité près, le même que celui de la lumière blanche.

Rayons verts. — L'effet de la radiation verte semble peu

marqué ; mais, en attendant suffisamment, j'ai obtenu des réductions.

Il m'a été impossible de trouver un verre vert absolument pur; sous une mince épaisseur il laissait passer une petite quantité de bleu violet, du jaune et des traces de rouge; mais, en augmentant l'épaisseur, la radiation verte restait simplement mêlée d'un peu de jaune. J'ai eu aussi recours au spectre dans des recherches de courte durée. En employant la lumière du gaz, il est très-facile de se débarrasser du violet qui n'y existe qu'en petite quantité, mais il passe toujours un peu de jaune.

Les expériences faites avec des verres verts sont donc entachées d'une cause d'erreur qu'il faudra apprécier. On verra que cette cause d'erreur, loin d'infirmer les résultats, les confirme.

Rayons jaunes. — Quand on les fait agir généralement on ne constate rien. Ils sont connus comme continuateurs et détruisent l'effet des rayons violets; mais de plus il m'a été possible de constater qu'ils produisent des effets propres, inverses de ceux du violet.

Rayons rouges. — On arrive aux mêmes résultats qu'avec les rayons jaunes, mais l'action est encore plus marquée.

Établissement de l'action oxydante réelle des rayons jaunes et rouges.

Je viens d'attribuer aux rayons rouges et jaunes, outre leurs propriétés continuatrices et annihilatrices, une action propre : cette action est une action oxydante; indiquée comme probable par une foule de preuves indirectes, elle peut être établie par des preuves directes. Je citerai d'abord quelques preuves indirectes, puis j'établirai des preuves directes.

Preuves indirectes. — On peut citer comme preuves

indirectes : 1° l'action exercée sur l'oxyde jaune de mercure. De l'oxyde jaune de mercure placé dans la lumière violette s'y altère rapidement : l'effet est constatable au bout de trois ou quatre jours. Dans la lumière blanche le même effet se produit, mais il faut une dizaine de jours pour obtenir le même résultat.

Puisqu'ici la lumière violette, partie d'une somme, la lumière blanche, agit plus rapidement que cette somme, il en résulte qu'une partie du spectre, le rouge par exemple, a une action inverse de celle du violet. Si le violet est réducteur, le rouge doit être oxydant.

2° L'action exercée sur le proto-iodure de mercure démontre de même indirectement les propriétés des rayons rouges et jaunes.

3° Les plaques d'argent insolées, exposées au rouge, perdent toute sensibilité.

4° Certains mélanges sont modifiés plus vite dans le violet que dans la lumière blanche. On pourrait multiplier les exemples. Or toute force qui en détruit une autre peut aussi, dans certains cas, agir comme force propre; le rouge et le jaune doivent donc pouvoir agir de même.

Preuves directes. — Pour établir des preuves directes de l'action du rouge et du jaune, j'ai entrepris une série d'expériences en me basant sur l'idée suivante : Si je choisis un corps facilement oxydable ou réductible, et que je le place dans l'obscurité, j'aurai là l'effet produit par l'action chimique seule.

Si je place ce même corps dans les radiations violettes et rouges, j'aurai encore l'effet produit par l'action chimique, augmenté de l'effet dû à la radiation violette d'un côté, et à la radiation rouge de l'autre. La radiation violette produisant généralement des réductions, et la radiation rouge devant donner un effet inverse, il fallait trouver des corps susceptibles de s'oxyder ou de se réduire dans l'ob-

scurité; il fallait de plus pouvoir déterminer exactement, à une fraction de milligramme près, l'oxygène fixé sur les corps dans les différentes conditions, ou la réduction produite.

La détermination de la quantité d'oxygène fixée a été faite de deux façons, tantôt en mesurant le volume gazeux absorbé, tantôt en dosant avec des liqueurs titrées l'oxygène fixé.

Méthode pour mesurer l'oxygène absorbé en volume.

Je prends un tube de verre fermé par un bout et je le place sur le mercure : j'ai donc un certain volume d'air contenu dans le tube; mais si dans ce même tube j'en introduis un autre plus petit, très-court, à fond plat, contenant la substance qui doit se modifier ou s'oxyder sous l'influence lumineuse, j'ai alors un certain poids du corps que j'étudie en présence d'un volume déterminé d'air atmosphérique.

De plus (ce qui est important), la substance n'est point en contact avec le mercure.

Comme, pour une détermination, le même corps se trouve dans trois ou quatre conditions différentes (obscurité, rouge, vert, violet), j'ai soin de prendre les petits tubes intérieurs semblables et de même poids; la surface par laquelle l'oxydation se fera sera donc la même dans les différentes conditions.

Au moment où la substance à oxyder est enfermée dans les tubes, j'indique par un repère le niveau du mercure, puis au bout d'un certain temps, de plusieurs jours par exemple, j'indique par un nouveau repère le niveau actuel du mercure : le poids du volume d'oxygène disparu est proportionnel au poids du volume de mercure qui se trouve entre les deux niveaux. Je n'ai donc qu'à peser ce poids de mercure.

Si l'on veut simplement avoir, sans erreur sensible, le rapport des oxydations, il suffit de fixer les repères à la même température pour tous les tubes.

Si l'on veut un chiffre absolu, il faut, au moment où l'on enferme les substances dans les tubes et quand on fixe les seconds repères, relever la température, l'état hygrométrique, la pression, et faire les corrections correspondantes. Mais ici cette mesure absolue n'a pas d'intérêt réel, car l'action photochimique est constamment variable.

Cette méthode permet d'apprécier des oxydations répondant à des dixièmes de milligramme d'oxygène et même à des chiffres moindres, car on mesure l'oxygène en pesant un corps, le mercure, qui à volume égal pèse environ 9513 fois plus.

Enfin cette méthode de mesure est générale; je l'ai employée aussi bien pour les corps organiques que pour les corps métalliques.

Mesure par les liqueurs titrées.

Les liqueurs titrées permettent aussi d'arriver exactement au milligramme près, mais leur emploi n'est pas général. Je n'ai donc employé les liqueurs titrées que quand ce mode de mesure était possible.

Quand un des procédés volumétriques ordinaires sera employé, je l'indiquerai en rapportant l'expérience pour laquelle je l'ai appliqué.

Les corps auxquels je me suis arrêté spécialement, car ils possédaient les qualités requises pour que les déterminations fussent possibles, sont :

1° Le protoxyde de manganèse ;
2° Le protoxyde de fer ;
3° Le sulfate de protoxyde de fer ;
4° Le ferricyanure de potassium ;
5° L'arsenic métallique ;

6° L'acide arsénieux ;
7° L'hydrogène sulfuré ;
8° Le sulfure de sodium ;
9° Le polysulfure de potassium.

Ayant opéré à des températures inégales et à des températures égales, j'ai pu voir la part de la chaleur dans les résultats.

Expériences à températures inégales.

Effet de la température. — J'ai constaté que, dans les actions chimiques portant sur des corps facilement altérables, la température jouait un rôle capital ; les analyses suivantes, faites sur du sulfate de fer, l'établissent.

Première expérience. — Du sulfate de protoxyde de fer cristallisé a été pulvérisé et a été insolé du 14 décembre 1873 au 16 janvier 1874, dans des tubes de verre disposés sur le mercure.

La détermination des quantités relatives d'oxygène fixées a été établie en pesant le poids de mercure qui avait remplacé l'oxygène disparu. Le sel de fer se trouvait dans l'obscurité à une température de 5 à 8 degrés plus basse que dans les autres conditions. Le sel insolé dans le rouge et le violet se trouvait dans des conditions un peu différentes pour chaque radiation.

Chaque tube contenait 1 gramme de sulfate de fer cristallisé.

Le 16 janvier, le poids du volume de mercure remplaçant l'oxygène absorbé était :

Dans l'obscurité	7,50
Dans le rouge	13,40
Dans le violet	11,25

Le maximum d'oxydation est ici dans le rouge.

Deuxième expérience (du 19 au 20 mai 1876). — La

température la plus basse est dans l'obscurité. J'opère sur une solution de sulfate ferreux.

20 centimètres cubes de solution contenaient 1^{gr},368 de protoxyde de fer.

1^{gr},368 de protoxyde était peroxydé par 190 divisions d'une solution de permanganate de potasse.

En faisant le dosage le 20 mai, j'emploie pour peroxyder le protoxyde de fer restant dans la solution conservée :

Dans l'obscurité..............	149^{div}
Dans le rouge.	139
Dans le vert...	145
Dans le violet................	142

La quantité de protoxyde de fer est en raison inverse de la quantité de permanganate employée.

D'où j'ai

Dans le rouge.............	gr 0,367 de protoxyde peroxydé.
Dans le violet...	0,345 id.
Dans le vert.........	un chiffre un peu moindre
Dans l'obscurité...........	0,289 de protoxyde peroxydé.

Le maximum d'oxydation est ici dans le rouge. Le minimum dans le vert et l'obscurité.

Troisième expérience (température la plus élevée dans l'obscurité, du 19 au 20 mai 1876). — J'opère encore sur une solution de sulfate de fer.

110^{div} de solution de permanganate de potasse
$=$ 0,792 de protoxyde peroxydé.

Après insolation, il faut employer.

Obscurité....	101	Il y a donc eu dans l'obscurité 0^{gr},064 de protoxyde peroxydé.
Rouge... ...	108	Dans rouge, vert, violet 0^{gr},015 de protoxyde peroxydé.
Vert.........	108	
Violet.......	108	

Le maximum d'oxydation est ici dans l'obscurité.

Les quantités d'oxygène fixées sont donc variables avec les conditions dans lesquelles on place les corps.

Le maximum d'oxydation a lieu dans le milieu où la température est plus élevée, mais il faut ajouter pourvu toutefois que la différence de température soit au moins de 4 à 5 degrés. La température ayant une action marquée, il fallait, afin d'avoir des résultats comparables, opérer à température égale : c'est ce que j'ai fait dans la série suivante d'expériences.

Expériences à températures égales.

Les expériences portent sur deux séries de corps, les uns donnant des résultats simplement probables : ce sont les protoxydes de manganèse et de fer hydratés ; les autres donnant des résultats à l'abri d'erreur : ce sont le sulfate ferreux, le ferricyanure de potassium, l'arsenic, l'acide arsénieux, l'hydrogène sulfuré, le sulfure de sodium et le polysulfure de potassium.

PREMIÈRE SÉRIE.

Protoxyde de manganèse hydraté.

Première expérience. — Ayant mis dans plusieurs tubes fermés, contenant de l'air et placés sur le mercure, un même poids de protoxyde de manganèse hydraté, et ayant fait en sorte que ce même poids de protoxyde de manganèse présentât à l'action de l'air une même surface (car l'oxydation se fait à peu près uniquement par la surface), je l'ai disposé dans des conditions lumineuses différentes.

L'un des tubes était dans l'obscurité, un autre dans le violet et un troisième dans le rouge. Si l'action chimique de la radiation violette agissait ici comme dans les circonstances ordinaires, elle devait réduire l'oxyde de manganèse plus oxydé qui se forme, absolument comme elle réduit

l'oxyde jaune de mercure, ou, ce qui revient au même, il devait se fixer sur l'oxyde placé dans le violet une quantité d'oxygène moindre que dans l'obscurité.

L'oxydation du protoxyde étant 1 dans l'obscurité devait être représentée par une valeur moindre dans le violet. Dans le rouge, il devait, à même température, se produire une fixation d'oxygène plus élevée que dans l'obscurité.

Pesant le poids de mercure qui remplaçait le volume de gaz disparu dans chaque tube en des temps égaux, et représentant l'action chimique dans l'obscurité par 1, j'arrive aux valeurs suivantes :

Février 1874 :

Obscurité...........	11,40 gr	de mercure
Violet..............	6,40	»
Rouge..............	13,15	»

d'où l'oxydation :

Dans l'obscurité.................	1,00
Dans le violet...................	0,57
Dans le rouge....................	1,18

Il y a donc, dans ce cas particulier, à l'époque de l'expérience du côté du violet, une force chimique réductrice propre à la radiation violette, force qui est les 43 pour 100 de l'action chimique simple, tandis que du côté du rouge il y a une action oxydante qui est environ les 18 pour 100 de l'action chimique.

Ces chiffres, 43 pour 100 et 18 pour 100, expliquent pourquoi l'action de la radiation violette domine quand agit la lumière blanche. Dans le cas présent, l'action négative de la radiation violette est presque 2 ½ fois plus active que celle positive du rouge. Ces valeurs sont variables avec l'état du ciel, l'époque de l'année, etc.

Deuxième expérience (juillet 1876) :

	gr	
Obscurité . .	10,00	de mercure remplaçant l'oxygène disparu.
Rouge.	13,80	id.
Vert	9,80	id.
Violet.	5,75	id.

D'où l'action dans l'obscurité égalant 1, on a

Obscurité	1,00
Rouge.	1,38
Vert.	0,98
Violet.	0,57

Ces chiffres ne sont point absolument d'accord avec les premiers, mais les différences entre l'action chimique dans l'obscurité et l'action chimique dans le rouge et le violet sont dans le même sens que dans la première expérience. Quant à l'action exercée par le vert, nous voyons qu'elle est à peu près la même que celle de l'obscurité ; elle est un peu plus faible : on en trouvera la raison en faisant l'étude de la radiation verte.

Protoxyde de fer hydraté.

J'ai pris des sels ferreux dont j'ai précipité le protoxyde, soit par les alcalis, soit par les carbonates alcalins. Il était possible, en précipitant une grande quantité de sel ferreux, en jetant sur un filtre et en exprimant le précipité sans perdre de temps, de retrouver au centre de la masse de l'oxyde non altéré.

Première expérience (décembre 1873). — J'ai pris des poids égaux de cet oxyde hydraté, et l'ai insolé pendant un certain temps, à températures égales. J'en ai conservé même quantité dans l'obscurité. Après action j'ai ajouté à chacun de ces poids d'oxyde altéré la même quantité d'eau distillée, puis, ajoutant même quantité d'acide de chaque

côté, je versais dans ces liqueurs une solution de permanganate de potasse.

La teinte rose apparaissait d'abord avec l'oxyde conservé dans le rouge ; elle se montrait ensuite avec celui de l'obscurité ; puis en dernier lieu avec celui conservé dans le violet.

Entre le rouge et l'obscurité la différence des quantités de solution de permanganate employées était bien moins sensible qu'entre les quantités employées pour l'obscurité et le violet.

L'action chimique réductrice du violet est donc ici supérieure à l'action chimique oxydante du rouge.

J'ai refait d'autres expériences avec le protoxyde de fer hydraté, en modifiant les conditions. J'ai obtenu avec la solution de permanganate de potasse les mêmes résultats que précédemment, c'est-à-dire que la teinte rose se montrait d'abord dans le rouge, ensuite dans l'obscurité, enfin dans le violet.

Je n'ai point établi de chiffres, parce que des déterminations faites sur du protoxyde ne sauraient présenter des garanties absolues, mais j'ai considéré ces expériences comme donnant de précieux renseignements, et comme établissant le sens de l'action.

DEUXIÈME SÉRIE.

Les expériences suivantes ne présentent point des causes d'erreurs inhérentes aux précédentes.

Sulfate de protoxyde de fer.

J'ai choisi des sels de protoxyde de fer et j'ai mesuré très-exactement le degré d'oxydation avec une solution titrée de permanganate de potasse, d'après le procédé de Margueritte [1], en prenant le soin de substituer l'acide

---

[1] *Voir* Frésénius, 3e édition française, traduction Forthomme, t. II, p. 231 ; 1875.

sulfurique à l'acide chlorhydrique qui peut parfois fausser légèrement les résultats [1]. Après avoir essayé plusieurs sels, j'ai constaté que le sulfate de protoxyde de fer était celui avec lequel les déterminations présentaient le plus de facilité, et c'est ce corps que j'ai choisi.

Première expérience. — A température égale et pendant des temps égaux (14 décembre 1874), j'ai constaté avec une solution de sulfate de fer que dans l'obscurité $0^{gr},504$ de protoxyde de fer se transformèrent en sesquioxyde, pendant que dans le rouge $0^{gr},720$ de protoxyde de fer se transformaient en sesquioxyde et dans le violet $0^{gr},072$ de protoxyde de fer en sesquioxyde.

L'action chimique oxydante étant représentée par 1 dans l'obscurité, on a :

Obscurité	1,00
Rouge	1,48
Violet	0,148

Ce dernier chiffre montre combien l'intensité d'action réductrice de la radiation violette est supérieure à l'intensité d'action oxydante de la radiation rouge.

D'autres déterminations faites à une autre époque (mai 1876) concordent avec ces résultats :

Deuxième expérience (du 20 au 21 mai 1876). — J'ai trouvé, en représentant l'action chimique dans l'obscurité par 1 :

Obscurité	1,00
Rouge	1,55
Violet	0,39

Le violet se révèle encore ici avec une valeur absolue plus grande que le rouge ; les chiffres ne sont pas les mêmes

---

[1] *Voir* F. Mohr, 2e édition française, traduction Forthomme, p. 192.

que précédemment, mais toujours les variations se produisent dans le même sens : toujours dans le rouge on trouve plus de sesquioxyde formé que dans le violet, qui lui en contient moins que dans l'obscurité.

Du reste, deux jours plus tard je trouve des chiffres bien différents encore.

Troisième expérience (du 22 au 24 mai 1876). — Je trouve :

Dans l'obscurité............	0,216 gr	de protoxyde peroxydé.
Dans le rouge............	0,398	»
Dans le violet..............	0,144	»

D'où l'action chimique de l'obscurité égalant 1, on a :

Obscurité......................	1,00
Rouge........................	1,80
Vert..........................	0,66

D'après les chiffres donnés dans cette dernière expérience, l'action chimique oxydante du rouge serait supérieure à l'action chimique réductrice du violet. On ne peut expliquer ce résultat qu'en supposant que la radiation violette a été absorbée dans l'atmosphère. Néanmoins, même dans ce cas, l'action de la lumière blanche reste réductrice, car au violet il faut ajouter, comme agissant de même, l'indigo, le bleu et le vert, radiations très-actives, excepté la dernière. Au rouge il y aurait à ajouter le jaune et l'orangé dont l'activité chimique n'est pas très-marquée.

Quatrième expérience (du 22 au 25 août 1876). — L'oxydation dans l'obscurité étant considérée comme égale à 1,00, j'ai trouvé :

Obscurité......................	1,00
Rouge........................	1,25
Vert..........................	0,90
Violet........................	0,45

Ce dernier dosage répond bien à la moyenne des oxydations effectuées dans de bonnes conditions.

Cinquième expérience (du 15 au 20 novembre 1876). — Cette expérience donne les chiffres suivants avec la solution de permanganate :

	gr	
Dans l'obscurité......	0,400	de protoxyde se peroxydèrent.
Dans le rouge........	0,480	»
Dans le vert.........	0,345	»
Dans le violet.......	0,235	»

L'action chimique étant 1,00 dans l'obscurité on a : oxydation en

Obscurité......................	1,00
Rouge..........................	1,21
Vert...........................	0,86
Violet.........................	0,58

Ferricyanure de potassium.

Les réactions exercées par la lumière sur ce corps le rapprochent des corps précédents, mais de plus il se conduit comme un mélange de matière organique et de sel. (*Voir* première Partie, Chap. III, *Mélange de matière organique et de sel.*)

Arsenic métallique.

J'ai pris un certain poids d'arsenic distillé réduit en poudre et je l'ai placé dans une solution de potasse étendue, en présence d'air atmosphérique : il devait y avoir oxydation lente de l'arsenic. J'ai placé différents flacons contenant tous même quantité d'arsenic dans diverses conditions lumineuses, et j'ai mesuré les quantités relatives d'arsénite de potassium formées par la méthode suivante.

Méthode suivie. — A un volume exactement mesuré du

liquide qui surnage la poudre d'arsenic, j'ajoute d'abord un certain volume d'une solution de bicarbonate de potassium; puis un peu d'une solution de carbonate d'ammonium; enfin quelques gouttes de solution d'amidon et une liqueur titrée d'iode, jusqu'à apparition de la teinte bleue.

L'addition de carbonate d'ammonium a pour but d'empêcher la coloration rougeâtre qui se manifeste vers la fin de l'opération, au moment où l'on ajoute l'iode. La liqueur, d'incolore qu'elle était, devient subitement bleue en prenant cette précaution. Il n'y a donc aucun embarras dans la détermination des quantités d'iode nécessaires pour effectuer la peroxydation des différentes liqueurs.

J'ai fait cet essai en employant non la lumière solaire, mais la flamme du gaz. Cette flamme, riche en rayons rouges et jaunes, pauvre en rayons bleus et violets, produira donc des effets peu sensibles dans le violet, mais assez nets dans le rouge. Les résultats sont les suivants à différentes époques.

L'acide arsénieux formé étant représenté par 100 dans l'obscurité, on a:

Premier dosage.

Obscurité	100
Violet	100
Rouge	104

Deuxième dosage.

Obscurité	100
Violet	98
Rouge	106

Troisième dosage.

Obscurité	100
Vert	100
Violet	92
Rouge	110

Quatrième dosage.

Obscurité	100
Violet	93
Rouge	120

On constate donc, comme dans le cas des sels de fer, que le violet agit ici comme réducteur, car il diminue l'oxydation de l'arsenic ; le rouge, au contraire, l'augmente d'un sixième. La faible action réductrice du violet s'explique par l'emploi de la lumière artificielle, cette lumière étant, comme je l'ai dit, beaucoup plus pauvre en radiation violette que la lumière solaire.

Les déterminations faites pour la lumière verte m'ont donné un chiffre d'oxydation égal à celui de l'obscurité, mais le verre vert laissait passer un peu de jaune, radiation oxydante.

J'ai fait le dosage de la quantité d'arsenic passée en solution en transformant l'acide arsénieux en acide arsénique et en dosant cet acide avec une solution titrée d'urane.

J'ai trouvé les chiffres suivants :

Cinquième dosage.

La quantité d'acide arsénique est, pour 100 centimètres cubes de liqueur conservée dans :

	gr
L'obscurité	0,316
Le violet	0,292
Le rouge	0,381

Ces valeurs concordent avec celles trouvées dans la quatrième détermination.

J'ai ici des différences moins marquées que dans le cas d'un sel ferreux ; les rapports sont cependant presque les mêmes pour le rouge et l'obscurité, car l'oxydation, étant 100 dans l'obscurité, est 120 dans le rouge.

Acide arsénieux.

L'acide arsénieux en solution alcaline absorbe de l'oxygène et forme une certaine quantité d'arséniate alcalin (¹); j'ai cherché si la quantité d'acide arsénique formée était la même dans les différentes conditions lumineuses.

Méthodes. — Il y avait deux méthodes possibles :

1° Doser ce qui restait d'acide arsénieux au bout d'un certain temps;

2° Doser la quantité d'acide arsénique formée à cette même époque.

J'ai employé les deux méthodes; avec la première j'ai établi simplement des valeurs relatives; avec la seconde j'ai dosé, en me servant d'une solution d'urane, le poids d'acide arsénieux transformé en acide arsénique dans chaque condition, mais j'ai pris soin d'opérer en présence d'une quantité très-sensible d'acide acétique.

Je constatai la fin de la précipitation par la méthode à la touche avec le ferrocyanure de potassium; de plus j'ai établi la valeur de la correction dans ce cas spécial.

La solution arsénieuse avait la formule suivante :

Acide arsénieux.	10^{gr}
Potasse caustique.	quantité suffisante pour dissoudre et avoir une solution alcaline.
Eau distillée.	quantité suffisante pour faire 500 centimètres cubes.

Elle a été pendant vingt-cinq jours exposée à la radiation solaire, et pendant les vingt-cinq nuits éclairée par la lumière du gaz.

1° *Emploi d'une liqueur iodée très-étendue.* — La quantité d'acide arsénieux restant dans la solution est pro-

(¹) FRÉSÉNIUS, traduction française, 3ᵉ édition, t. II, p. 737.

portionnelle à la quantité d'iode versée jusqu'à coloration, et par conséquent l'acide arsénique formé est en raison inverse de cette même quantité.

J'ai trouvé, au bout de quelques jours, le minimum d'oxydation dans le violet, le maximum dans le rouge, mais les différences furent trop faibles pour donner aux résultats une valeur réelle; j'ai donc attendu jusqu'au vingt-cinquième jour, et c'est alors que j'ai fait avec l'urane le dosage de l'acide arsénique formé.

2° *Emploi d'une liqueur d'urane.*—100 centimètres cubes de liquide, au moment où la solution a été faite, contenant 2 grammes d'anhydride arsénieux, renfermaient au bout de vingt-cinq jours, dans :

L'obscurité........	gr 0,104	d'anhydride arsénique.
Le violet..........	0,100	» »
Le rouge..........	0,132	» »

Les chiffres répondent à une diminution de l'action oxydante dans le violet, et à une augmentation dans le rouge. La différence entre les chiffres trouvés dans l'obscurité et dans le violet est trop faible pour qu'on lui attribue une valeur : il n'en est point de même de celle du rouge ; elle est en effet assez grande pour ne pouvoir être expliquée par une erreur d'analyse.

La radiation rouge dans ce cas encore agit donc comme force oxydante.

Hydrogène sulfuré (solution aqueuse très-étendue).

La destruction de l'hydrogène sulfuré par une radiation donnée serait une action chimique tout à fait comparable à l'oxydation d'un sel ferreux par cette même radiation.

Les rayons rouges et jaunes doivent donc être ceux dans lesquels la solution d'hydrogène sulfuré se détruit le plus;

les violets étant réducteurs devraient conserver cette même solution mieux que l'obscurité.

J'ai fait une solution d'hydrogène sulfuré très-étendue, et, en prenant certaines précautions pour ne point perdre de gaz, je l'ai dosée avec l'iode.

J'ai eu, en opérant toujours sur la même solution, et en mettant quelques jours entre chaque essai, les résultats suivants :

Premier dosage. Le maximum de conservation est dans l'obscurité ;

La destruction d'une partie de l'acide est constatable dans le rouge.

Deuxième dosage. Maximum de conservation dans l'obscurité ;

Destruction faible dans le violet bleu ;

Destruction maxima dans le rouge.

Troisième dosage. Maximum de conservation dans le violet ;

Valeur un peu moindre dans l'obscurité ;

Destruction d'une quantité notable d'acide sulfhydrique dans le rouge.

Les différences entre l'action du violet et de l'obscurité sont trop faibles pour qu'il soit possible de se prononcer, mais il n'en est pas de même du rouge.

Cette action exercée par les rayons rouges sur la solution d'hydrogène sulfuré est une preuve de leur action oxydante.

Sulfure de sodium.

Le dosage d'une solution d'acide sulfhydrique forçant d'opérer sur des quantités très-faibles pour éviter les pertes, j'ai fait plusieurs expériences avec le monosulfure de sodium.

J'ai pris des solutions contenant $0^{gr},20$, $0^{gr},25$ et $0^{gr},30$ de sulfure par 10 centimètres cubes.

Première méthode. — J'ai dosé le sulfure de sodium avec une solution ammoniacale de sulfate de zinc, et j'ai constaté la fin de la formation du précipité de sulfure en employant le procédé à la touche sur le papier. Par ce moyen, le liquide qui baignait le précipité de sulfure de zinc arrivait seul au contact d'une solution d'un sel de plomb. Quand la précipitation était complète, les liquides se noircissaient plus au point où les deux gouttes se mêlaient sur le papier.

Le titre de ma solution de zinc était tel, que 1 centimètre cube (ou 10 divisions) précipitait $0^{gr},0145$ de sulfure de sodium.

Premier dosage.

La solution au moment même de la préparation demandait par 20 centimètres cubes 432 divisions; donc 20 centimètres cubes $= 0^{gr},626$ de sulfure de sodium; puis, à différentes époques, j'ai les valeurs suivantes :

Deuxième dosage.

Obscurité	428°
Violet	430
Rouge	404

Ce qui donne en poids :

Obscurité	$0^{gr},620$
Violet	0,623
Rouge	0,591

Troisième dosage.

Obscurité	422°
Violet	430
Rouge	376

Ce qui donne en poids :

Obscurité	$0^{gr},612$
Violet	0,623
Rouge	0,545

Quatrième dosage.

Quelques jours plus tard, il existe :

Dans l'obscurité.......	0^{gr},546	de sulfure.
» le violet.........	0,560	»
» le rouge	0,482	»

Le maximum de conservation est donc dans le violet, le maximum de destruction ou d'oxydation du sulfure est dans la lumière rouge.

Deuxième méthode. — J'ai recommencé des dosages sur une autre solution de sulfure de sodium, mais avec l'iode. Après avoir exposé cette solution à une même température dans le violet, l'obscurité et le rouge, j'y ai fait d'abord un dosage répondant aux sulfure et hyposulfite, puis un second répondant à l'hyposulfite seul, après avoir séparé le sulfure par le sulfate de plomb.

20 centimètres cubes ont donné les valeurs suivantes :

Violet.......	0^{gr},426	sulfure de sodium	+ 0^{gr},044	hyposulfite.
Obscurité....	0,418	»	+ 0,050	»
Rouge.......	0,340	»	+ 0,064	»

Cette détermination mène aux mêmes résultats que les précédentes ; le maximum de conservation est dans le violet et dans l'obscurité, le minimum dans le rouge.

Polysulfure de potassium.

J'ajouterai un dernier exemple : j'ai opéré avec du *polysulfure de potassium* qui a été conservé sur le mercure dans des tubes remplis d'air, d'après la méthode que j'ai indiquée déjà.

Les absorptions d'oxygène ont été très-marquées et j'ai trouvé (mai 1875) que les poids de mercure, remplaçant le

volume gazeux disparu, ont été, pour des temps égaux, dans :

L'obscurité	31gr,75
Le violet	29,60
Le vert	30,00
Le rouge	39,55

La conservation du polysulfure étant en raison inverse de la quantité d'oxygène disparu, la destruction maxima est manifestement établie pour le rouge, puisque dans cette radiation l'oxydation peut être représentée par 4, sa valeur étant 3 dans les autres conditions; la différence d'action entre le violet et l'obscurité est faible.

De cet ensemble d'expériences (faites sur des protoxydes de fer et de manganèse, sur du sulfate ferreux pulvérisé, sur des solutions de sulfate ferreux, de ferricyanure de potassium, sur l'arsenic métallique, en contact avec une solution alcaline, sur la solution alcaline d'acide arsénieux, sur la solution d'hydrogène sulfuré, de sulfure de sodium et de polysulfure de potassium), il résulte que les parties extrêmes du spectre agissent en sens inverse sur les composés binaires et sur les sels. Il existe donc des rayons chimiques aussi bien du côté du rouge que du côté du violet. Ces rayons sont doués d'un pouvoir oxydant ou déshydrogénant.

Radiation verte.

La radiation verte étant placée entre le bleu et le jaune, c'est-à-dire entre deux groupes dont les actions sont inverses, il importait de déterminer dans lequel des deux groupes il fallait la ranger. Pour trancher la question, je rapporterai les expériences suivantes :

1° *Du chlorure d'or* exposé à l'action du spectre noircit jusqu'à la raie E. (Becquerel.)

2° *Du bichromate de potasse* étendu sur du papier se réduit jusqu'en E. (Becquerel.)

Le chlorure d'or était aussi étendu sur du papier; ces expériences 1° et 2° ne permettent donc de rien conclure, la matière organique devant ou pouvant étendre la réduction plus loin que si le corps métallique était seul.

3° *Iodure de plomb.* — Lorsqu'on conserve l'iodure de plomb, même très-longtemps, dans le violet, s'il n'y a point de matières organiques en présence, il conserve sa couleur jaune, mais acquiert des dispositions spéciales à la réduction. S'il est conservé dans le vert, le même phénomène se produit; car mêlé à une matière organique, à de l'amidon conservé dans l'obscurité, par exemple, cet iodure, exposé à la lumière blanche, bleuit beaucoup plus vite qu'un semblable mélange fait avec de l'iodure de plomb conservé dans le rouge, le jaune ou l'obscurité.

4° *Iodure mercureux.* — J'ai essayé l'effet produit par cette radiation sur l'iodure mercureux, en employant un verre vert. Ce verre ne laissait passer que du vert et un peu de jaune. Or le jaune agissant comme le rouge, c'est-à-dire ayant une action inverse de celle du violet, si un verre vert donne une réduction en laissant passer un peu de jaune, *a fortiori* la radiation verte seule serait-elle réductrice.

Dans ces conditions, l'iodure noircit dans la radiation verte, mais il y noircit lentement.

5° *Chlore et hydrogène.* — L'action exercée par les différentes radiations sur ce mélange peut donner des renseignements utiles. Favre et Silbermann virent, en faisant agir les radiations sur un mélange de chlore et d'hydrogène, que le maximum d'action était variable avec les conditions de l'observation. Il était placé vers *h*; l'action se produisait jusqu'en E; plus loin elle était nulle ([1]).

([1]) Wurtz, *Dictionnaire*, t. II, p. 254, article *Lumière*.

Bunsen et Roscoë, avec leur méthode qui diffère de celle des physiciens français, trouvent deux maxima, l'un en h, l'autre en I. Ils constatent que, arrivé en E, l'action est presque nulle, puis elle s'étend jusqu'en D, conservant cette même valeur presque nulle ; en D elle est tout à fait nulle.

Les résultats sont donc les mêmes, excepté entre D et E; mais la différence est très-faible. De toute façon on peut admettre qu'en E, c'est-à-dire dans le vert, le chlore fixe de l'hydrogène. On verra par la suite que cette fixation d'hydrogène est l'analogue d'une réduction.

6° *Protoxyde de manganèse.* — J'ai trouvé avec le protoxyde de manganèse que l'action chimique étant 100 dans l'obscurité est 98 dans le vert. Il a donc dans le vert une force réductrice faible.

7° *Sulfate de fer.* — J'ai généralement trouvé dans le vert une oxydation moindre que dans l'obscurité. Avec ce sel, l'expérience 4 indique que l'oxydation dans l'obscurité étant 100 est dans le vert 90; l'expérience 5 donne pour le vert 86.

8° *Oxyde jaune de mercure.* — Cet oxyde noircit dans la radiation verte du spectre.

Les résultats trouvés d'après 1° et 2° ne permettent point de conclure.

L'expérience 3° serait plus probante, sans l'être cependant d'une façon absolue; l'expérience 6° doit laisser des doutes; mais les expériences 4°, 5°, 7°, 8° indiquent que la radiation verte agit comme le violet.

Donc la radiation verte est une force réductrice, mais son intensité d'action est faible. On le constate par les expériences 4°, 7° et 8°; les expériences 5° de Favre et Silbermann, ainsi que celle de Bunsen et Roscoe mènent à la même conclusion.

---

(1) Bunsen et Roscoe, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 500.

CONCLUSIONS.

De l'ensemble d'expériences rapportées dans le premier Chapitre il découle que :

1° L'action chimique du spectre sur les composés binaires et sur les sels est double : réductrice d'un côté du spectre, elle est oxydante de l'autre.

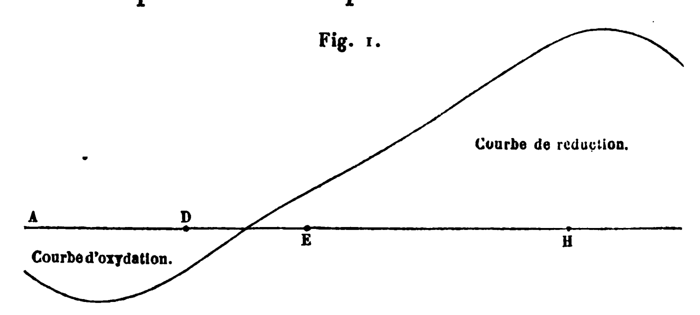
Je représenterai donc l'action photochimique par deux courbes inverses (*fig.* 1) : l'une courbe de réduction (c'est celle qu'on connaît ordinairement) ; l'autre, courbe d'oxydation, dont l'existence ne peut se révéler sur un corps peroxydé, perchloruré, etc., mais dont les effets sont constatables et mesurables sur des corps facilement oxydables et incomplétement oxydés.

2° L'action chimique réductrice est bien plus marquée que l'action chimique oxydante. Il y a des variations d'intensité avec l'état du ciel.

3° La radiation verte est une force chimique faible agissant comme le violet, l'indigo et le bleu.

4° Il résulte de ces deux actions chimiques inverses (réductrice et oxydante) qu'il doit exister un point du spectre où la part de la lumière dans les actions chimiques est nulle, c'est-à-dire qu'en ce point du spectre l'action chimique est la même que dans l'obscurité.

Fig. 1.



5° Ce point, que je nomme *point neutre*, est placé entre les raies D et E, à la limite du vert et du jaune.

Cas de désaccord apparent avec les lois précédentes.

Dans certains cas l'effet produit par la lumière semble être contraire aux lois que je viens de poser pour les sels et les composés binaires; mais, en étudiant ces cas particuliers, il est possible de constater qu'ils rentrent bien dans ces mêmes lois.

Chlore et hydrogène.

Les exemples que j'ai étudiés, et dont j'ai tiré mes lois, se rapportent ou à des réductions ou à des diminutions de l'action chimique dans les rayons violets, indigos, bleus et verts. On pourrait donc être tenté, en voyant des cas où l'action chimique se produit uniquement sous l'influence de la radiation violette et des radiations voisines, ou bien augmente sous cette influence, de croire que les conclusions précédentes sont alors en défaut.

Le mélange de chlore et d'hydrogène est évidemment le premier qui se présente à l'esprit; là, en effet, l'action se produit uniquement dans cette partie réductrice du spectre; elle s'arrête entre D et E.

Nous avons en présence deux corps simples : avant de se prononcer en rien, il faudrait savoir si la lumière agit sur les deux ou sur l'un des deux. Or la solution est toute trouvée, car MM. Bunsen et Roscoe (1) ont constaté que le chlore exerce sur les radiations violettes et voisines un pouvoir absorbant très-marqué. Ils ajoutent, de plus, que l'hydrogène a un pouvoir absorbant sensiblement nul sous une faible épaisseur.

L'absorption de la radiation lumineuse étant faite par le chlore, c'est la modification qu'éprouvera le chlore qu'il

(1) Bunsen et Roscoe, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 352.

faut considérer. La question ainsi posée, c'est la fixation de l'hydrogène sur le chlore qui est l'action photochimique produite et non pas la fixation du chlore sur l'hydrogène, ce qui serait un phénomène absolument inverse. Or la fixation de l'hydrogène sur du chlore pour former de l'acide chlorhydrique, l'hydrogénation du chlore est un fait analogue à l'hydrogénation des matières organiques : c'est une réduction. Quant à la partie du spectre situé en D et au delà (c'est-à-dire jaune-orangé-rouge), il est évident qu'en présence de H et de Cl son action doit être nulle, car elle ne peut fixer que du chlore sur du chlore, ce qui serait l'analogue d'une oxydation.

Acide sulfureux (anhydride sulfureux).

Je prendrai un second exemple pour lequel l'explication ne saurait être douteuse : c'est le gaz sulfureux.

L'instrument employé est un tube fermé par deux glaces à faces parallèles; on y fait le vide, on y introduit le gaz sur lequel on veut opérer, et l'on fait arriver la lumière solaire convergente à l'aide d'une lentille incomplétement achromatique. Il y a donc dans ce tube un foyer rouge et un foyer violet : il peut servir pour étudier les actions chimiques produites sur les gaz en général. Au foyer rouge ordinairement il ne se produit rien; mais au foyer violet il y a parfois précipitation d'un nuage dû à la formation d'un corps nouveau moins volatil.

M. Morren a étudié en particulier dans ce tube vide d'air et rempli d'anhydride sulfureux l'action de la lumière sur ce gaz sec [1]. Au foyer violet se forme un produit nouveau qui finit par se condenser sur les glaces du tube en petites gouttelettes (si la température est égale ou supérieure à 18 degrés). Le tube est ensuite ouvert et l'on mêle

[1] MORREN, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, 1870.

ces gouttelettes avec de l'eau. Immédiatement il se forme un précipité qui est du soufre et l'on trouve de l'acide sulfurique dans la liqueur. L'explication donnée de ce phénomène est la suivante : sous l'influence lumineuse, l'acide sulfureux sec s'étant transformé en acide sulfurique, le violet produit une oxydation.

Le violet produirait donc dans ce cas une oxydation, effet contraire à tant d'autres effets constatables et analysables.

Admettre ici que la radiation violette produise une oxydation, c'est admettre un fait sans liaison avec les autres faits connus, car c'est admettre une même force produisant deux effets contraires ; mais si, partant de l'idée naturelle qu'une même force agit toujours dans le même sens, on admet qu'ici, comme dans les autres cas, le violet est réducteur, tout devient explicable.

Le premier effet produit ne peut être une oxydation de SO^2, car il n'y a pas d'oxygène. L'acide sulfureux anhydre sous l'influence lumineuse serait donc réduit et abandonnerait son oxygène. Il y a alors dans le tube : 1° d'abord du soufre (on en a constaté la présence) ; 2° de l'oxygène naissant et doué d'affinités plus grandes ; 3° enfin de l'anhydride sulfureux non modifié. A ce moment, l'action photochimique est produite, mais une action chimique secondaire due à l'état naissant commence aussitôt.

L'oxygène libre se combine à l'acide sulfureux anhydre non encore modifié lumineusement et forme de l'anhydride sulfurique. On doit avoir du soufre libre comme on en a trouvé dans les gouttelettes d'anhydride sulfurique formé. Soit

$$
\begin{aligned}
3\,SO^2 &= S + O^2 + S^2O^4 \\
&= S + S^2O^6 \\
&= S + 2\,SO^3.
\end{aligned}
$$

L'effet produit par la lumière violette est donc ici encore *une réduction*.

Iodure mercureux.

Le proto-iodure de mercure apporte une preuve frappante à l'appui des explications que je viens de donner pour l'anhydride sulfureux.

Je prends de l'iodure mercureux modifié par la lumière et je le mélange intimement. La poudre ainsi obtenue est d'un jaune vert sale, c'est de l'iodure altéré.

En faisant agir une seconde fois la lumière sur ce proto-iodure altéré, placé en couches minces entre deux lames de verre bleu violet, je constate qu'après cette seconde action lumineuse la couche supérieure de l'iodure est devenue tout à fait noire; mais l'iodure qui se trouve situé à une certaine profondeur présente maintenant l'aspect qu'il avait lors de sa préparation : intérieurement, il est moins altéré qu'avant la seconde action lumineuse; l'iodure de mercure s'est régénéré.

On ne peut certainement point se laisser aller à dire que la lumière qui noircit l'iodure de mercure rend sa couleur primitive à ce même iodure de mercure.

On en est forcément réduit à admettre que c'est l'iode naissant, déplacé de la couche tout à fait externe, qui a reformé le proto-iodure dans les couches moins superficielles.

L'action chimique secondaire est ici évidente, car non-seulement l'iodure mercureux est régénéré, mais il se forme même une très-petite quantité d'iodure mercurique.

Conclusion.

L'étude de ces cas particuliers montre la radiation violette produisant toujours le même effet premier, c'est-à-dire une réduction. Les cas en désaccord sont imputables à une action chimique secondaire indépendante de l'action lumineuse.

Les lois auxquelles je suis arrivé pour les sels et les oxydes conservent donc toute leur généralité.

CHAPITRE II.

ACTION DES RADIATIONS SIMPLES SUR LES CORPS ORGANIQUES.

Après ces recherches touchant l'action de la lumière sur les composés binaires et les sels, il était rationnel d'étudier l'effet produit par les radiations sur les composés organiques.

Mais la complexité de composition et de constitution des corps organiques est telle qu'on ne doit point généraliser sans méfiance les résultats portant sur certains d'entre eux; néanmoins j'ai rencontré une telle constance d'effets en opérant d'abord sur des corps organiques simples et à formules définies, puis sur des corps à formules douteuses, que j'ai cru devoir généraliser les résultats.

Je donnerai donc les chiffres obtenus dans mes expériences et j'en dégagerai des lois d'ensemble.

Méthodes employées. — J'ai apprécié les absorptions d'oxygène : 1° par la méthode employée pour les corps métalliques, en pesant le poids de mercure qui remplace le volume gazeux disparu ; 2° par des liqueurs titrées.

Carbures.

Essence de térébenthine. — L'essence de térébenthine transforme et absorbe des quantités d'oxygène différentes, lorsqu'elle est conservée dans l'obscurité ou dans les diverses radiations.

J'ai cherché, sans résultat, à mesurer, avec la solution d'indigo, les quantités d'oxygène ozonisé, dans les différentes conditions; mais, en mesurant le volume d'oxygène disparu par la diminution de volume qu'éprouvait l'air dans des tubes placés sur le mercure, j'ai constaté ce qui suit :

1° L'essence étant en présence de l'air atmosphérique,

dans des conditions de température très-différentes, celle qui est à plus basse température absorbe le moins d'oxygène; celle qui est à plus haute en absorbe le plus. Ce point est établi par les expériences suivantes, faites à températures inégales :

Première expérience (17 janvier 1874). — Trois tubes contenant de l'essence de térébenthine sont placés, l'un dans l'obscurité, les deux autres dans le rouge et dans le violet. La température est plus élevée de 6 degrés à 7 degrés dans l'obscurité et dans le rouge que dans le violet.

Je constate ce qui suit :

21 *janvier.*

Obscurité et violet..........	Aucune modification.
Rouge.....................	Légère absorption.

28 *janvier.*

Rouge.....	$24^{gr},15$	de mercure remplacent l'oxygène disparu.	
Obscurité ..	17,70	»	»
Violet	15,96	»	»

c'est-à-dire que, l'oxydation étant de 1 dans le violet, on a :

Violet.........................	1,00
Obscurité......................	1,11
Rouge	1,50

Deuxième expérience (6 février 1871). — Je n'ai tenu aucun compte de la température. En mesurant les quantités d'oxygène absorbé en poids de mercure, j'ai trouvé, le 10 février :

Violet	$4^{gr},50$	mercure.
Obscurité	4,10	»
Rouge...............	4,45	»

c'est-à-dire que, l'oxydation étant 1 dans l'obscurité, on a

Obscurité	1,00
Rouge	1,08
Violet	1,19

Troisième expérience (du 5 au 17 mars). — Les conditions sont les mêmes que dans l'expérience précédente :

Violet	21,50 gr	mercure.
Obscurité	24,40	»
Rouge	20,60	»

ce qui donne, en égalant l'oxydation dans le rouge à 1 :

Rouge	1,00
Violet	1,04
Obscurité	1,18

Quatrième expérience (du 23 au 26 avril). — Lorsqu'il ne fait point soleil, dans la chambre noire la température est de 20 degrés; dans le violet, elle est de 24 degrés; dans le rouge, 26°,5. Mais, quand le soleil vient frapper sur les parois extérieures de la chambre obscure, la température devient 22 degrés; dans le violet, on a alors 45 degrés; rouge, 49 degrés. L'oxygène disparu est représenté par les poids suivants de mercure :

Violet	29,75 gr	mercure.
Obscurité	7,50	»
Rouge	31,60	»

D'où l'oxydation dans l'obscurité égalant 1,00, elle est dans le

Violet	3,95
Rouge	4,21

De ces expériences résulte que le maximum d'absorption a lieu là où la température est plus élevée. Il faut donc,

pour établir la part de la lumière dans le phénomène, opérer à températures égales.

2° *Expériences à températures égales.* — L'absorption ou l'oxydation, surtout quand elle est très-faible, se manifeste d'abord dans le rouge; mais elle devient bientôt beaucoup plus active dans le violet.

Pour avoir dans l'obscurité une température bien égale à celle que j'avais dans les radiations, je plaçais le tube en expérience sous un manchon noirci dans une des cages, quelquefois dans les deux.

J'ai obtenu dans ces conditions les résultats suivants :

Cinquième expérience (du 24 avril au 1er mai). — En conservant les mêmes tubes et en établissant des repères à deux époques différentes, le volume d'oxygène disparu était représenté par les poids suivants de mercure :

Violet	49^{gr},10 mercure.
Obscurité	absorption faible, non mesurée.
Rouge	48,30 »

Sixième expérience (du 1er au 2 mai) :

Violet	27^{gr},50
Obscurité	30,00 depuis le 28 avril.
Rouge	22,50

En additionnant les poids de mercure qui remplacent l'oxygène disparu du 28 avril au 2 mai, j'ai :

Violet	77^{gr},10 mercure.
Obscurité	30,00 »
Rouge	70,80 »

En prenant l'oxydation dans l'obscurité égale à 1,00, on a :

Obscurité	1,00
Rouge	2,36
Violet	2,57

Septième expérience (du 8 au 15 mai). — 1gr,80 d'essence de térébenthine a absorbé 1 volume d'oxygène remplacé par un poids de mercure qui est dans :

	gr
L'obscurité	36,25
Le rouge	70,64
Le violet	108,14

En prenant l'oxydation dans l'obscurité égale à 1,00, on a :

Rouge	1,94	sensiblement	2,00
Violet	2,98	»	3,00

3° Les chiffres obtenus à températures égales varient avec la saison. Les chiffres trouvés au mois d'avril et au mois de mai l'indiquent déjà. J'ajouterai les expériences suivantes :

Huitième expérience. — Une détermination faite au mois d'avril m'a donné, l'oxydation ou l'absorption étant dans l'obscurité égale à 1,00 :

Rouge	2,30
Violet	2,66

Ces chiffres sont presque les mêmes que ceux obtenus du 28 avril au 1er mai.

Neuvième expérience. — Au mois de juin, l'oxydation dans l'obscurité égalant 1,00 était dans :

Rouge	2,00
Violet	3,00 et parfois plus.

L'action de la radiation violette est donc plus marquée en été.

4° De l'essence récemment préparée se conduit de même. La seule différence est que l'absorption commence un peu plus tard, mais elle suit la même marche.

Dixième expérience. — J'ai employé, le 19 mai 1876,

de l'essence distillée après contact sur du chlorure de calcium. Jusqu'au 22 mai, je ne constate rien dans la lumière blanche; mais, le 25 mai, l'essence avait absorbé tout l'oxygène en présence.

Essence de citron. — Quelques essais faits sur l'essence de citron me donnèrent les mêmes résultats que l'essence de térébenthine. La méthode suivie est la méthode d'absorption dans des tubes. J'ai fait deux déterminations avec les mêmes tubes, en marquant les repères à deux époques différentes.

L'oxygène disparu est représenté par les poids de mercure suivants :

	I. Du 8 au 11 octobre 1876.	II. Du 11 au 15 octobre 1876.	Somme des 2 actions.
	gr	gr	gr
Obscurité......	6,20	+ 9,00	15,20
Rouge.........	14,00	+ 20,50	34,00
Vert..........	12,00	+ 25,00	37,00
Violet.........	19,25	+ 28,50	47,75

L'oxydation dans l'obscurité étant 1, on a pour ces deux expériences :

Obscurité....................	1,00
Rouge	2,23
Vert.........................	2,43
Violet.......................	3,14

Troisième expérience (du 30 décembre 1876 au 3 janvier 1877). — 2 grammes d'essence ont absorbé un volume d'oxygène remplacé par les poids de mercure suivants :

	gr	
Obscurité............	5,00	mercure.
Rouge...............	7,05	»
Vert................	7,20	»
Violet	10,25	»

L'oxydation étant 1 dans l'obscurité, on a :

Obscurité	1,00
Rouge	1,41
Vert	1,44
Violet	2,05

Il résulte de ces expériences que l'essence de citron absorbe l'oxygène moins vite que l'essence de térébenthine, mais la loi de l'absorption reste la même.

Les expériences I et II indiquent, en considérant le premier et le deuxième chiffre dans le vert, que l'action chimique, d'abord faible dans cette radiation, croît avec le temps.

J'ai étudié l'action exercée sur un autre carbure, sur le xylène.

Xylène. — J'ai cherché à déterminer de la même façon les quantités d'oxygène fixées par le xylène dans différentes conditions lumineuses et à températures égales, mais les chiffres sont tellement faibles qu'ils ne présentent aucune valeur absolue.

J'ai cependant constaté que l'oxydation se faisait comme pour l'essence de térébenthine et de citron. Le minimum d'oxydation était dans l'obscurité, le maximum dans le violet : l'oxydation dans le rouge avait une valeur intermédiaire.

J'adopte donc pour ces carbures les conclusions suivantes :

1° L'oxydation est minima dans l'obscurité.

2° Elle est maxima dans le violet.

3° On peut la représenter par une courbe qui, partant de l'obscurité avec une valeur égale à 1,00, deviendra dans le rouge jaune 2 et 3 dans le violet.

4° L'action dans le vert est variable avec le temps : faible d'abord, elle devient ensuite un peu supérieure à l'action exercée par le rouge.

Aldéhydes.

Les différents aldéhydes, en fixant de l'oxygène, engendrent l'acide correspondant.

J'en ai étudié certains en prenant soin d'opérer à températures égales.

Aldéhyde ordinaire. — De l'aldéhyde a été enfermé dans les tubes, en présence d'air, sur le mercure. Il y a eu des absorptions différentes.

Première expérience (du 13 au 16 février 1874). — L'oxydation dans l'obscurité étant 1, j'ai eu dans :

Rouge	1,28
Violet	1,53

Deuxième expérience (du 18 au 20 juin 1876). — Les poids de mercure qui remplacent l'oxygène absorbé sont :

Obscurité	8,50 gr
Rouge	16,00
Violet	23,20

L'oxydation dans l'obscurité étant 1, on a :

Obscurité	1,00
Rouge	1,88
Violet	2,72

Troisième expérience (du 6 au 8 août 1876). — Poids de mercure :

Obscurité	12,00 gr
Rouge	18,00
Violet	28,00

L'oxydation dans l'obscurité étant 1, on a :

Obscurité	1,00
Rouge	1,50
Violet	2,33

Essence de cannelle. — La méthode suivie est la même, mais l'oxydation de l'aldéhyde cinnamique est beaucoup moins rapide que celle de l'aldéhyde ordinaire, bien que les rapports restent à peu près les mêmes.

Première expérience (du 13 au 20 février 1876). — L'oxydation dans l'obscurité étant 1, on a :

Obscurité	1,00
Rouge	1,10
Violet	2,17

Deuxième expérience. — Au mois d'août 1876 l'oxydation était plus marquée qu'au mois de février, car $1^{gr},50$ d'essence de cannelle, en sept jours, absorbe un volume d'oxygène représenté :

Dans l'obscurité par..	$10^{gr},20$	de mercure
Dans le rouge par....	18,50	»
Dans le violet par....	25,00	»

D'où l'on a l'oxydation en :

Obscurité	1,00
Rouge	1,81
Violet	2,45

Essence d'amandes amères. — On sait que cette essence au contact de l'air, surtout en présence de la radiation solaire, forme de l'ozone qu'elle fixe rapidement. J'ai mesuré la part des différentes radiations dans cette action, tantôt en dosant avec une solution de potasse la quantité d'acide benzoïque formé, tantôt en plaçant l'essence dans des tubes et en pesant les poids de mercure qui remplaçaient l'oxygène absorbé.

L'oxydation en toute saison est plus marquée dans le violet que dans les autres conditions.

De l'essence d'amandes amères conservée dans la lumière bleue devient rapidement concrète, tandis que dans

les autres conditions il faut un temps relativement grand. Mais les différences d'action entre les radiations rouges ou jaunes et l'obscurité semblent faibles : le minimum d'oxydation est parfois dans l'obscurité, parfois dans le jaune ou le rouge, comme les expériences suivantes l'établissent.

Poids de mercure remplaçant l'oxygène disparu.

Première expérience (du 3 au 6 février 1874) :

	gr
Obscurité	20,05
Rouge	10,25
Vert	27,80

Deuxième expérience (du 6 au 11 février) :

	gr
Obscurité	20,25
Rouge	14,35
Violet	24,95

Troisième expérience (du 5 au 10 mars) :

	gr
Obscurité	11,50
Rouge	14,00
Violet	22,60

Quatrième expérience (du 13 au 16 juin) :

	gr
Obscurité	59,00
Rouge	40,00
Violet	82,00

Les variations calorifiques sont les seules causes de ce désaccord; j'ai donc dû prendre soin d'opérer à températures égales.

Expériences à températures égales. — En été, j'ai constaté ce qui suit, m'étant servi d'essence conservée depuis quelques jours dans la lumière blanche.

Les expériences de la cinquième à la huitième sont faites

avec les mêmes tubes que j'ai laissés sans les déplacer sur le mercure, me contentant de fixer des repères sur ces tubes à différentes époques.

J'ai pu par ce moyen apprécier les variations qu'éprouve la marche de l'oxydation.

Cinquième expérience. — Le premier et le deuxième jour, l'oxydation était rapide et égale dans l'obscurité et dans la lumière jaune.

Poids de mercure.

Obscurité	78,00 gr
Jaune	78,00

Sixième expérience. — Le troisième et le quatrième jour elle devint dans le jaune double de ce qu'elle était dans l'obscurité.

Obscurité	11,00 gr
Jaune	23,00

Septième expérience. — Du cinquième au douzième jour, l'oxydation, étant 1 dans l'obscurité, est pour le jaune 2,80.

Poids de mercure.

Obscurité	20,00 gr
Jaune	57,00

Je dois ajouter que du cinquième au douzième jour l'action chimique n'a pas été constante; car le sixième jour, l'oxydation dans l'obscurité étant représentée par 4 grammes de mercure, dans le jaune elle l'était par 18 grammes.

La moyenne générale de ces oxydations a été entre le premier et le douzième jour :

Obscurité	1,00
Jaune	1,44
Violet	Un peu moins de 3

Huitième expérience (du 12 au 15 avril 1875). — J'ai fait une solution alcoolique d'essence d'amandes amères dans laquelle, après action, j'ai déterminé les quantités relatives d'acide benzoïque formé avec une solution de potasse, ce qui à froid ne présente point d'inconvénient.

Afin de neutraliser l'acide, il a fallu employer pour un certain volume de la solution conservée dans :

	div		
Obscurité.....	60 de solution de potasse.		
Rouge........	70	»	»
Vert.........	80	»	»
Violet........	90	»	»

L'oxydation dans l'obscurité étant 1, on a :

Obscurité......................	1,00
Rouge..........................	1,13
Vert...........................	1,33
Violet.........................	1,50

Pendant ce même temps j'en avais conservé, dans la lumière blanche, un même volume qui devait me donner une quantité d'acide benzoïque supérieure, car toutes les radiations agissent pour produire le même effet; mais la température dans la lumière blanche était plus basse et il suffisait de 70 divisions pour neutraliser l'acidité. La température conserve donc son rôle même dans le cas de la solution alcoolique.

Neuvième expérience (du 20 au 24 juin 1876). — Expérience faite dans les mêmes conditions.

Solution de potasse employée pour neutraliser l'acide.

	div
Obscurité........................	36
Rouge............................	47
Vert.............................	49
Violet...........................	60

d'où l'on a pour l'oxydation dans :

Obscurité	1,00
Rouge	1,30
Vert	1,35
Violet	1,66

On retrouve dans les expériences huitième et neuvième la marche ordinaire de l'oxydation, mais les différences entre les effets de chaque radiation sont moins sensibles, probablement parce que l'alcool intervient.

Conclusion.

Il y a entre les chiffres trouvés pour ces trois aldéhydes un accord complet. Il en résulte que :

1° L'oxydation des aldéhydes est moindre dans l'obscurité qu'à la lumière;

2° Elle est variable avec l'époque de l'observation;

3° En été, étant 1 dans l'obscurité, elle est un peu moins de 2 dans le jaune, et à peu près 3 dans le violet;

4° Pendant le premier et le deuxième jour on peut parfois constater l'utilisation de radiations lumineuses antérieurement absorbées.

Résine de gaïac.

La résine de gaïac a des propriétés toutes spéciales dont je n'ai point à parler : c'est un corps qu'on peut rapprocher des aldéhydes [1].

Aux propriétés singulières de ce corps il convient d'ajouter les remarques suivantes : si l'on divise en fragments d'un certain volume de la résine de gaïac, et qu'on polisse bien la surface de ces fragments, ils ne donnent en les frottant entre eux aucune électricité.

---

[1] PELLETIER et DEVILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 1845.

Si l'on en dépose un morceau dans la lumière rouge, un autre dans l'obscurité et un troisième dans le violet, par suite de la modification éprouvée dans le rouge et dans le violet, le frottement dégage de l'électricité.

Ainsi le morceau conservé dans le violet s'électrise positivement, frotté avec celui de l'obscurité et celui du rouge.

Celui de l'obscurité s'électrise négativement avec le morceau du violet, positivement avec celui du rouge.

Celui du rouge négativement avec les deux autres.

J'ai répété souvent cette expérience avec la résine de gaïac : le résultat a toujours été le même ; mais avec d'autres corps il n'en est point ainsi. Il convient d'ajouter que, si la température s'élève au delà de 50 degrés (ce qui est facile dans des cages où la radiation solaire arrive directement), l'effet produit par la lumière semble disparaître et la résine perd sa teinte verte même dans le violet.

Éther ordinaire.

J'ai tenté de mesurer l'oxydation de l'éther ordinaire, mais ce corps se prête difficilement à des mesures exactes. La méthode d'absorption dans des tubes sur le mercure ne pouvait donner des valeurs certaines ; je l'ai cependant employée et j'ai constaté un minimum d'oxydation incontestable dans l'obscurité, une oxydation un peu plus marquée dans le rouge, et un maximum très-net dans le violet.

J'ai entre mes différents résultats des écarts très-sensibles ; on peut cependant admettre comme moyenne des oxydations les valeurs suivantes :

Obscurité................	1,00 à 1,00
Rouge..................	1,20 à 1,40
Violet..................	2,50 à 3,50

Phénol (acide phénique).

On voit souvent le phénol se colorer à la lumière au bout d'un certain temps; quelquefois, mais plus rarement, il reste d'une blancheur parfaite.

Comme on a remarqué que le phénol préparé avec toutes les précautions désirables est à peu près insensible à l'action lumineuse, on a supposé que la coloration produite était due à une altération subie par un corps étranger et non par le phénol lui-même.

Les expériences suivantes prouveront qu'il s'agit ici, comme en général, d'une oxydation; on verra de plus quels rayons la déterminent.

J'ai conservé dans des tubes très-étroits et à moitié pleins de l'acide phénique ordinaire, blanc et cristallisé, pendant l'hiver de 1874-75, en l'exposant aux différentes radiations. Au commencement du mois de mai 1875, j'ai constaté qu'un tube placé dans le violet était devenu rose, mais seulement à la partie supérieure; un autre dans le rouge était resté incolore.

Le 19 mai dans le rouge, rien de nouveau, odeur d'acide phénique aussi désagréable qu'au premier jour; dans le violet, odeur modifiée, moins désagréable et semblable à celle du phénol pur, coloration rouge devenue bien plus marquée à la partie supérieure, et s'étendant profondément dans le tube, mais cette coloration était de plus en plus faible à mesure qu'on s'éloignait de la surface.

Au fond du tube existe encore de l'acide non modifié et resté blanc. En attendant davantage (au mois d'août), il s'est formé un léger dépôt coloré qui est venu occuper le fond du tube : entre ce dépôt et la partie colorée inférieure reste encore du phénol incolore.

Quant à celui conservé dans le rouge, à cette même époque il commençait seulement à rougir à la partie supérieure; celui conservé dans le vert s'était coloré lentement.

J'ai eu d'autre phénol, qui ne présentait aucune odeur étrangère et il est resté plus de deux ans dans un flacon bleu sans changer de couleur.

Les conclusions à tirer de ces observations sont les suivantes :

1° L'action lumineuse porte ici sur les impuretés, et non sur le phénol lui-même.

2° Cette action est une oxydation.

3° Il y a formation d'une petite quantité d'un produit coloré insoluble.

4° Ce sont surtout les rayons violets et voisins qui agissent.

5° La radiation verte agit lentement.

6° L'action du rouge et du jaune est encore moins marquée.

Huiles.

L'étude de la part de la lumière dans l'oxydation des huiles a été faite par M. Cloëz [1]. Ses conclusions sont que le maximum est d'abord dans la lumière blanche, somme des actions oxydantes. La radiation simple la plus oxydante est la radiation violette. Quant aux autres, elles se comportent généralement comme il suit : au commencement l'action est sensible dans le rouge, un peu plus marquée dans le jaune, plus faible dans le vert, mais plus tard l'oxydation augmente dans cette radiation. Finalement on arrive même à avoir dans la lumière blanche une action moindre que dans les radiations séparées ; ce qui indique une action chimique secondaire. Il ne faut donc point, pour juger l'action photochimique, considérer le phénomène à une époque trop reculée.

Quant à la faiblesse de l'action dans le vert, alors que

---

[1] Cloez, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, . LXI, p. 321 et 918.

l'action chimique commence, elle a été remarquée ici, de même que j'ai eu lieu de constater le même fait dans certaines de mes expériences. Je cite cette action de la lumière sur les huiles, parce qu'elle concorde avec ce que j'ai trouvé.

Tournesol.

La décoloration du tournesol en solution est accompagnée d'une oxydation.

Elle est maxima dans le violet, faible dans le rouge, et à peu près nulle dans l'obscurité.

Conclusions.

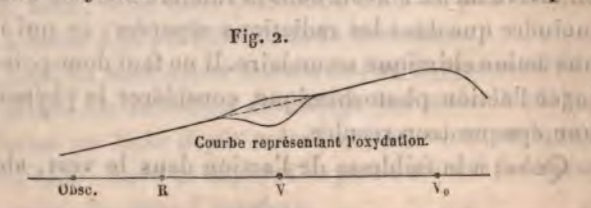
De l'ensemble de mes déterminations faites sur des corps organiques à formules définies, sur des carbures, des aldéhydes, de l'éther et du phénol ; de celles antérieurement faites sur les huiles ; de celles faites sur le tournesol ainsi que d'autres essais sur des matières organiques à formules non définies, je dois conclure que :

L'action photochimique exercée sur les corps organiques est ordinairement une action oxydante ;

L'intensité de cette oxydation est variable avec le corps, mais la loi de cette action est la suivante : l'oxydation, étant 1 dans l'obscurité, est environ 2 dans le rouge, et à peu près 3 dans le bleu violet ;

L'action oxydante dans le vert est d'abord faible, puis

Fig. 2.



elle croît pour devenir supérieure à l'action oxydante produite dans le rouge, de sorte qu'on peut représenter l'oxy-

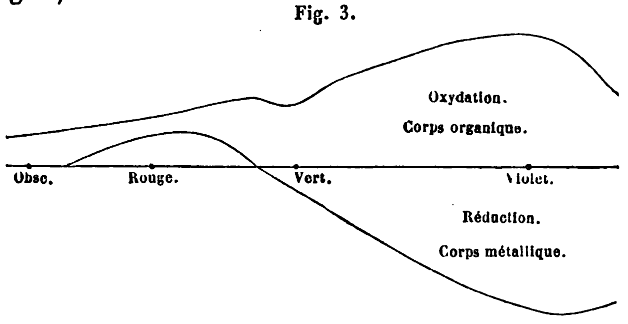
dation des corps organiques, dans les différentes conditions lumineuses, par une courbe (*fig.* 2), croissant de l'obscurité au violet avec variation dans la région verte.

CHAPITRE III.

MÉLANGE DE MATIÈRES ORGANIQUES ET DE SELS.

La lumière frappant un mélange de corps inorganiques et organiques doit agir sur chacun d'eux séparément. L'effet produit doit donc être la somme des deux effets et pouvoir être représenté par la surperposition des deux courbes (*fig.* 3).

Fig. 3.



Or on constate que l'effet produit est toujours dans le sens indiqué, mais il est plus intense et plus rapide. La cause de cette différence est ce même état naissant que j'ai indiqué comme cause de la transformation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique, etc.

L'action de la lumière blanche est en somme une action réductrice pour les corps métalliques; l'action de cette même lumière blanche est nécessairement oxydante pour les corps organiques, puisque, généralement, les radiations prises séparément sont toutes oxydantes. La cause de la rapidité d'action est facile à saisir, car la lumière doit séparer d'un des deux corps, c'est-à-dire du corps métallique, ce qu'elle fixe de l'autre, c'est-à-dire sur le composé

organique. Il y a cependant encore quelque chose de plus à remarquer.

On peut avoir un composé qui seul soit inaltérable à la lumière, un chromate alcalin par exemple ; l'action de la lumière, jusqu'à la limite du vert et du jaune, est de tendre à réduire ce composé ; mais la réaction opposée par le chromate est supérieure à l'action lumineuse réductrice, puisqu'il ne se passe rien : une matière organique se trouve-t-elle en présence, la lumière l'oxyde et l'oxydation a lieu aux dépens de l'oxygène de ce chromate. C'est ce qu'on peut constater avec un mélange de chromate et de gomme pulvérisée. Il verdit à la lumière blanche en quelques jours, mais toutes les radiations ne sont point aptes à produire ce résultat. Ainsi les radiations rouges et jaunes n'ayant point tendance à réduire les chromates et ayant une action oxydante à peu près nulle sur la gomme en poudre, ce mélange, comme je l'ai constaté, restera longtemps inaltéré dans ces radiations. Il n'en est cependant pas toujours ainsi : si la matière organique a une grande tendance à s'oxyder dans le jaune et dans le rouge, elle réduira le corps minéral.

On pourra donc, grâce aux matières organiques, faire agir certaines radiations sur les corps métalliques qui restent inaltérés dans ces lumières quand ils sont seuls. Par ce procédé on peut réduire un sel d'argent jusque dans le rouge.

Vogel [1], qui a étudié l'action de la lumière sur des plaques au bromure d'argent, est arrivé, en mêlant le sel à des substances organiques qui absorbent différentes radiations et qui s'oxydent en les absorbant, à produire le maximum de réduction dans les radiations absorbées en plus grande quantité par le corps organique. « En mêlant à ces plaques de bromure d'argent du vert d'aniline qui absorbe

---

[1] Vogel, *Berichte der D. chem. Gesellsch. zu Berlin*, t. VI, p. 1302.

énergiquement les rayons rouges, on obtient des plaques qui sont sensibles pour le rouge ([1]). »

On peut donc, en choisissant bien le mélange de corps organiques et de sel, avoir un effet produit dans toutes les radiations ; on peut, de plus, augmenter la sensibilité et la rapidité du sel pour la réduction autant qu'on le voudra en le mêlant à un corps très-rapidement oxydable.

S'il est facile de faire des mélanges et d'obtenir des effets superposés, il est souvent impossible d'analyser les phénomènes complexes qui résultent du mélange. Je rapporterai donc seulement quelques cas dans lesquels j'ai pu suivre les réactions produites sur les deux corps et les modifications par eux éprouvées.

Éther et perchlorure de fer.

J'ai étudié un mélange de perchlorure de fer et d'éther.

On sait déjà ([2]) que la solution alcoolique de perchlorure de fer, exposée aux rayons solaires, se décolore et laisse déposer de l'oxyde de fer. On sait aussi qu'en plus du dépôt d'oxyde de fer la liqueur contient du protochlorure ([3]). (Berzelius.)

En prenant une solution éthérée, comme je l'ai fait, les conditions ne sont point absolument les mêmes.

J'ai constaté ce qui suit :

Le 5 *mars*, une solution éthérée de perchlorure de fer est mise dans trois tubes et placée dans le violet, le rouge et l'obscurité.

Le 17 *mars*, la décoloration est surtout sensible avec la solution conservée dans le violet. Or c'est la lumière violette qui a le plus de tendance à réduire un sel ferrique ; c'est elle aussi qui oxyde le plus la matière organique.

([1]) Vogel, *Berichte der D. chem. Gesellsch. zu Berlin*, t. VII, p. 545.

([2]) Becquerel, *De la lumière, ses causes et ses effets.*

([3]) Wurtz, *Dictionnaire*, article *Lumière*.

Le 21 *mars*, la décoloration est encore bien mieux marquée dans le violet. Dans l'obscurité et dans le rouge il y a précipitation d'une très-petite quantité de sesquioxyde de fer.

Le 23 *mars*, la solution de perchlorure placée dans le violet est décolorée complétement ; il n'y a aucun précipité et le tube est tapissé d'un grand nombre de petits cristaux blancs de protochlorure de fer. En attendant davantage, j'ai constaté une faible décoloration dans le jaune et le rouge, mais en même temps il y avait formation d'une petite quantité de sesquioxyde de fer. Ces résultats ne sont point en désaccord avec les observations antérieures, mais ils établissent de plus que, pendant la réduction du perchlorure de fer dans la lumière blanche, la précipitation du sesquioxyde de fer est due aux rayons rouges et jaunes ; donc, la lumière blanche agissant sur ce mélange, pendant que la radiation violette réduit le sel (et c'est l'effet qui domine), *les radiations jaunes et rouges forment un peu de sesquioxyde de fer.*

Solution hydro-alcoolique d'azotate d'urane.

Le 17 *mars*, une solution hydro-alcoolique d'azotate d'urane ayant été placée dans trois tubes semblables, je l'ai déposée dans l'obscurité, le rouge et le violet.

Le 18 *mars*, l'examen de cette solution donne déjà un résultat frappant. Le contenu du tube du violet est devenu très-louche ; il y a dépôt d'oxyde et coloration verte au lieu de la coloration jaune clair de la veille. Donc :

Bleu et violet.	Réduction du sel.
Rouge et jaune, obscurité . .	Pas de changements appréciables.

Le 21 *mars*, l'effet est encore plus marqué dans le violet, tandis qu'on n'a rien dans le rouge ; puis cette réduc-

tion, qui s'était si bien produite pendant les premiers jours, s'arrête subitement.

Cet arrêt de l'action photochimique est dû à la formation d'un dépôt noir qui adhère au tube.

J'ai laissé la solution longtemps dans ce même tube ; sous la couche noire elle se conserva sans modification sensible.

Enfin le 3 *mai,* après constatation de cet arrêt complet de toute réduction, j'ai examiné le contenu du tube. Il y avait de l'*aldéhyde.*

Le 7 *mai,* ce qui était dans ce tube du violet est remis dans un nouveau tube et replacé dans le violet.

A cette même date, le tube placé dans le rouge est resté sans modification.

Le 15 *mai,* dans le violet l'odeur d'aldéhyde est à peine marquée ; il y a formation d'*acétate d'urane.*

La radiation violette qui réduit le sel grâce à la matière organique, l'alcool, transforme donc cet alcool d'abord en aldéhyde et finalement en acide acétique. Les radiations rouges et jaunes sont sans action sensible.

Ferricyanure de potassium.

Il peut sembler singulier de voir ce corps placé dans la série qui nous occupe ; on comprendra cependant que telle est sa place réelle quand on aura vu quelle est l'action que la lumière produit sur lui.

Le composé de fer et de cyanogène joue ici le rôle de corps organique ; l'action produite est faible, mais semblable à celle que la lumière exerce sur un mélange de sel ou d'oxyde et de corps organique.

Je suis parti du fait suivant : la lumière agissant sur le ferricyanure de potassium y produit du ferrocyanure.

J'ai donc préparé le 22 mai 1876 des solutions de ferricyanure de potassium ; elles ont été insolées tout l'été ; un flacon de cette même solution a été conservé dans l'obscu-

rité à même température. L'analyse du produit formé a été faite le 21 janvier 1877.

J'ai d'abord cherché à y doser le ferrocyanure produit avec une solution très-faible de permanganate ([1]). J'ai dû par conséquent, sous peine d'erreur, opérer sur une liqueur contenant une très-minime quantité de ferricyanure modifié.

Je constatai que tout le ferrocyanure formé était transformé en ferricyanure, à ce que : 1° la liqueur prenait une teinte rose, 2° ne colorait plus en bleu une solution étendue de chlorure ferrique.

J'ai trouvé que la quantité de ferrocyanure formé était la même dans les différentes conditions, même dans l'obscurité :

$1^{gr},00$ de ferricyanure avait fourni $0^{gr},077$ de ferrocyanure. L'action de la lumière semble donc faible.

Mais, si l'on remarque que les liqueurs sont louches, que dans le violet surtout la solution a produit un dépôt, on voit qu'il y a autre chose à déterminer.

J'ai mesuré alors la quantité de ferricyanure qui existait encore, en employant une solution acide d'iodure de potassium, suivant la méthode de de Lenssen ([2]) et en dosant l'iode devenu libre, avec l'hyposulfite de soude.

Il m'a fallu employer, pour un volume de liquide qui contenait 1 gramme de ferricyanure au moment où la solution avait été faite (mai 1876), les volumes suivants d'une liqueur d'hyposulfite de soude :

		Ferricyanure de potassium.
		gr
Obscurité	620	= 0,924
Rouge	480	= 0,715
Vert	430	= 0,641
Violet	370	= 0,551

([1]) Frésénius, traduction Forthomme, t. II, p. 420.

([2]) De Lenssen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 62.

En ajoutant à chacune de ces quantités le ferrocyanure formé transformé en ferricyanure, je trouve qu'il existe encore dans :

	gr
Obscurité....................	0,993
Rouge........................	0,784
Vert.........................	0,710
Violet.......................	0,620

Il y a donc eu une perte qui est dans :

Obscurité....................	Nulle.
Rouge........................	0,216
Vert.........................	0,290
Violet.......................	0,380

Le ferricyanure considéré comme un sel ordinaire devrait s'être mieux conservé dans le rouge que dans l'obscurité, moins bien dans le violet que dans l'obscurité et le rouge. Les analyses faites donnent ce second résultat, mais ne donnent point le premier.

Je devrais trouver dans le violet plus de ferrocyanure formé que dans les autres conditions; j'en trouve autant, mais la perte, qui est maxima dans le violet et qui s'élève à $0^{gr},380$, suffit pour tout expliquer. Dans le violet, en effet, il y a formation d'un abondant précipité bleu sale ; en établissant les causes de sa formation, les résultats de l'action photochimique deviennent explicables. Le ferrocyanure s'est formé surtout dans le violet, mais il s'est conduit comme un corps organique. Il s'est donc oxydé dans toutes les radiations ; le minimum d'oxydation doit être alors dans l'obscurité; l'oxydation doit croître dans le rouge et dans le vert, pour prendre la valeur maxima dans le violet.

L'oxydation de l'acide ferrocyanhydrique se fait d'après la formule suivante :

$$\underbrace{7\,(FeCy^6)\,H^4}_{\text{Acide ferrocyanhydrique.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{24\,CyH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + 2\,H^2O + \underbrace{Fe^7Cy^{18}}_{\text{Bleu de Prusse.}}.$$

Une partie du ferrocyanure formé s'est dédoublée d'après cette formule. C'est dans le violet qu'il s'est formé le plus de ferrocyanure, c'est là aussi que l'oxydation de ce corps a été maxima : la formule précédente rend compte de la perte de $0^{gr},380$ constatée dans le violet.

Le ferricyanure de potassium présente donc ce résultat remarquable de se conduire comme un mélange de matière organique et de sel.

Formation de produits dont on ne peut constater l'existence.

Dans certaines circonstances particulières, le mélange de matières organiques et de sels mène à des résultats qu'on ne peut expliquer analytiquement. Il s'établit certainement alors, même dans l'obscurité, des conditions spéciales, conditions dans lesquelles il ne s'effectue pas d'action chimique, mais où cette action chimique se prépare pour ainsi dire, prête à devenir presque instantanée quand elle se développera.

Je citerai l'exemple suivant : j'ai pris de l'iodure de plomb, conservé depuis longtemps dans la lumière jaune, et je l'ai mélangé à une solution d'amidon conservée aussi dans le jaune. Ce mélange, laissé pendant plusieurs jours dans l'obscurité, laissa évaporer l'eau de la solution d'amidon, puis resta sans aucune modification apparente. Quand on le sortit de l'obscurité, l'iodure avait conservé

toute la pureté de sa couleur, mais en quelques minutes la masse se colora avec rapidité, et en un quart d'heure ou vingt minutes il se développa une teinte bleu noirâtre aussi marquée que celle obtenue après plusieurs jours d'action lumineuse.

Les rayons les plus actifs ordinairement sont parfois inactifs.

Je ne prendrai qu'un seul exemple, celui de l'iodure d'amidon :

« L'iodure d'amidon en solution aqueuse est décoloré par la lumière blanche; les rayons les plus efficaces sont les jaunes, les verts et même les rouges. Le violet semble au contraire empêcher la décoloration (1).

Il est facile de comprendre ce qui se passe en tenant compte de la couleur du corps; les rayons les plus actifs le seraient ici comme dans les autres cas, mais ils sont diffusés par l'iodure d'amidon (la couleur de ce corps l'indique); n'étant point absorbés, ils ne peuvent donc agir.

Conclusions.

On peut faire des mélanges de sels et de matières organiques dans lesquels la réduction des sels ne se produira pas du côté du rouge; d'autres dans lesquels elle se produira lentement; d'autres enfin dans lesquels elle se produira très-rapidement.

La considération des courbes représentant l'action photochimique exercée sur chaque corps explique ces différences d'action.

---

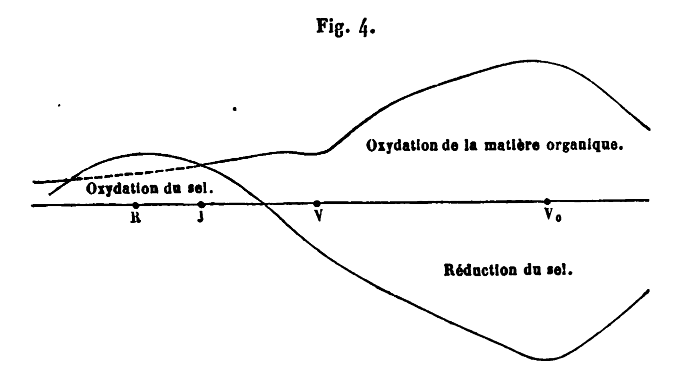
(1) WURTZ, *Dictionnaire*, article *Lumière*.

On devra donc résumer l'action exercée sur le mélange de matières organiques et de sels comme il suit :

1° Les rayons rouges et jaunes oxydent la matière organique moins qu'ils n'oxydent le sel ; comme conséquence, pas de réduction du sel dans cette région.

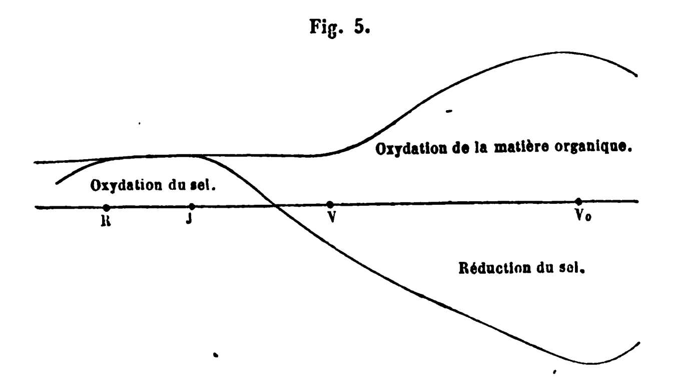
La courbe (*fig.* 4) représente le phénomène :

Fig. 4.



2° Les rayons rouges et jaunes oxydent autant la matière organique que le sel (*fig.* 5).

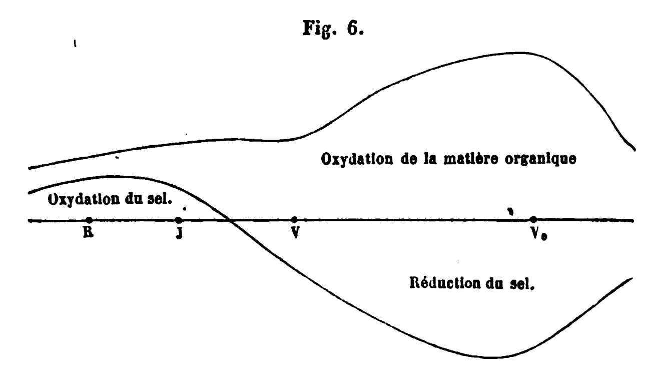
Fig. 5.



3° Les rayons rouges et jaunes oxydent plus la matière organique qu'ils n'oxydent le sel (*fig.* 6). Il y aura donc réduction du sel dans ces régions.

4° Toujours il faut tenir compte de l'état naissant qui

Fig. 6.



modifie l'intensité de l'action et la rend bien supérieure à celle indiquée par les courbes.

SECONDE PARTIE.

ACTION CHIMIQUE ACCOMPAGNANT LES PHÉNOMÈNES DE FLUORESCENCE.

Les rayons qui produisent la fluorescence sont des rayons qui, d'abord absorbés, sont restitués avec des longueurs d'onde différentes.

Les méthodes physiques employées dans l'étude de la fluorescence ne permettent point de savoir si les rayons absorbés, puis rendus, sont restitués intégralement : c'est donc aux méthodes chimiques qu'il faut s'adresser. Quelques essais ont été faits déjà sans donner de résultats [1].

Pour faire une recherche complète, il fallait choisir un certain nombre de corps fluorescents inorganiques, puis un certain nombre de corps organiques; chercher à déterminer s'il y avait action chimique et mesurer cette action si on la constatait.

---

[1] BECQUEREL, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 85.

J'ai étudié uniquement la seconde partie du sujet, c'est-à-dire l'action exercée sur les corps organiques.

Sulfate de quinine.

Le sulfate de quinine étant, parmi les corps fluorescents de nature organique, l'un de ceux qui se prêtent le mieux aux recherches, puisqu'il est cristallisé et qu'on peut l'obtenir dans un état de pureté à peu près parfaite, je l'ai choisi de préférence.

J'ai cherché :

1° Si, quand la lumière frappe une solution acide de sulfate de quinine, il y a une action chimique;

2° Par quels rayons cette action est déterminée;

3° J'ai établi le chiffre par lequel on doit la représenter.

Quand la lumière blanche frappant une solution acide de sulfate de quinine produit la fluorescence, on admet que certains rayons, ceux de A en F, la traversent sans produire d'effet physique, ceux de F en T sont rendus à l'état de rayons fluorescents.

Mais les premiers rayons sortent-ils tous de la solution? les seconds sont-ils rendus en totalité ?

I. *Première expérience.* — J'ai mis sur le mercure dans un tube fermé et plein d'air une solution de sulfate de quinine; je l'ai insolée dans différentes conditions et j'ai obtenu des variations de niveau insignifiantes.

Il n'y a donc point production d'un corps oxydé, du moins en quantité sensible.

II. *Deuxième expérience.* — J'ai pris le pouvoir rotatoire de ces mêmes solutions qui polarisent à gauche. J'ai pu constater au bout de peu de temps une faible diminution de ce pouvoir rotatoire, mais la coloration de la liqueur ne m'a point permis d'utiliser les méthodes optiques.

C'était le résultat déjà trouvé par M. Pasteur, qui a con-

staté que sous l'influence d'une température de 120 à 130 degrés la quinine déviant à gauche se transforme en quinicine déviant à droite ([1]).

M. Pasteur ajoute que le même effet se produit sous l'influence de la lumière, et qu'il y a, en même temps, formation d'une petite quantité de matière colorante([2]).

Le résultat négatif obtenu avec les tubes placés sur le mercure et la diminution du pouvoir rotatoire indiquent en effet une transformation moléculaire.

III. *Troisième expérience.* — Ce changement moléculaire est-il dû à la chaleur qui accompagne les rayons qui produisent la transformation?

Pour élucider ce point, j'ai laissé pendant plus d'un mois une solution de sulfate de quinine, à l'abri de la lumière, dans une étuve à eau maintenue jour et nuit à une température de 55 à 60 degrés. Au bout de quinze jours, il y eut un commencement de coloration très-faible. En attendant plus longtemps, ce léger signe n'augmenta pas.

La chaleur à 60 degrés n'aurait donc qu'une action très-faible sur la quinine; mais, la nécessité d'ouvrir l'étuve un certain nombre de fois pour voir ce qui pouvait se produire étant probablement la cause de cette légère altération, j'ai dû faire une autre recherche.

Quatrième expérience. — J'ai donc gardé tout un été, exposée sous une enveloppe qui arrêtait toute lumière, une solution de sulfate de quinine. Elle fut ainsi exposée, dans l'obscurité absolue, à la chaleur du soleil, et supporta une température qui dépassa 50 degrés. La conservation fut absolue dans ces conditions. Il n'y eut aucune trace de coloration.

Au-dessous de 50 degrés, l'altération produite par la

([1]) PASTEUR, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 110.
([2]) PASTEUR, *loc. cit.*

lumière ne pourra donc être attribuée à la chaleur qui accompagne les radiations.

IV. Quels sont les rayons qui produisent la transformation?

Cinquième expérience. — J'ai choisi une enveloppe qui laissait passer du rouge, du jaune et une bande de vert; une solution de sulfate de quinine s'y conserva absolument sans altération.

J'ai dosé (14 juin) le sulfate de quinine contenu dans cette solution avant de la mettre en expérience.

Premier dosage.

10^{cc} contenaient 0^{gr},266 de sulfate de quinine séché à l'étuve à eau.

Plus tard j'ai retrouvé :

Deuxième dosage.

10^{cc}................ 0^{gr},270 chiffres concordants.

Avec une autre solution j'ai eu :

Premier dosage (5 septembre 1876).

10^{cc}..................... 0^{gr},160 séché à l'étuve.

Deuxième dosage (30 octobre 1876).

10^{cc}.... 0^{gr},167 séché à l'étuve, chiffres concordants.

Sixième expérience. — J'ai conservé une solution éclairée uniquement par le rouge; je n'ai constaté ni coloration ni changement moléculaire.

Ces rayons verts, jaunes et rouges traversent donc la solution de quinine et sont rendus sans produire d'effet.

V. Si la lumière frappe une solution de sulfate de quinine, il y a formation d'un produit coloré et transformation moléculaire.

Il est établi maintenant que les rayons rouges, jaunes et verts sont sans action : donc ce sont les rayons fluorescents qui sont chimiquement actifs, qui produisent une

transformation moléculaire, et comme conséquence il en découle que ces mêmes rayons ne sont rendus que partiellement.

VI. *Mesure chimique de la transformation moléculaire produite.* — J'ai mesuré exactement l'effet chimique produit : il peut être considérable. A la lumière blanche, en été, en cinq ou six semaines, on transforme environ le quart de la quinine en quinicine.

Méthode suivie pour doser la quinine. — Il faut, pour mesurer l'action produite, ne pas précipiter la quinine par un alcali en excès comme on le fait ordinairement, les autres alcaloïdes, lorsqu'ils existent, étant précipités en même temps. Il faut un procédé exact pour doser la quinine en présence de quinicine et il n'en existe pas d'absolu.

J'ai donc été contraint de prendre les précautions suivantes pour avoir un dosage réel :

Au lieu de peser simplement le sulfate de quinine et de le dissoudre, j'ai fait une solution à un titre quelconque; et j'ai, avant toute action lumineuse, dosé la quinine dans cette solution acide, en ajoutant jusqu'à neutralisation de l'ammoniaque très-étendue dans le liquide chauffé. Le sulfate de quinine cristallise aussitôt, même à chaud, et la séparation est complète au bout de douze heures. Le sulfate de quinine seul cristallise, et on le retire à peu près en totalité, car il est presque insoluble dans le sulfate d'ammoniaque formé. Quant au sulfate de quinicine, il resterait dans les liqueurs si elles en contenaient.

J'ai donc ainsi dosé ma quinine, avant action lumineuse, puis, à différentes époques, j'ai fait des dosages sur les solutions insolées, en employant le même procédé. Les traces de quinine perdues étaient les mêmes dans tous les cas, et la diminution de poids de mon précipité, à chaque nouveau dosage, répondait à la quinicine formée.

Le sulfate était toujours pesé après dessiccation à l'étuve à eau.

Dosages.

Les chiffres que j'ai obtenus sont les suivants :

Une solution est faite et dosée le 6 juin 1876, puis dosée de nouveau à chacune des dates suivantes :

			Sulfate de quinine.
			gr
Premier dosage (6 juin) 20^{cc} de solution donnent..			0,362
Deuxième dosage (14 juin)	»	»	0,350
Troisième dosage (18 juin)	»	»	0,336
Quatrième dosage (24 juin)	»	»	0,286
Cinquième dosage (29 juin)	»	»	0,284
Sixième dosage (14 juillet)	»	»	0,270

Soit environ 28 pour 100 de sulfate de quinine transformé en sulfate de quinicine en trente-huit jours. Au mois de septembre et au mois d'octobre, j'ai refait une nouvelle série de dosages :

			Sulfate de quinine.
			gr
Premier dosage (5 sept.) 20^{cc} de solution donnent..			0,300
Deuxième dosage (17 sept.)	»	»	0,290
Troisième dosage (1er oct.)	»	»	0,256
Quatrième dosage (15 oct.)	»	»	0,240

Soit 20 pour 100 de sulfate de quinine transformé en quinicine en quarante jours.

L'action est moins marquée qu'en juin et juillet, ce qui n'a rien d'étonnant.

Dans la liqueur, d'où l'on a retiré la quinine, on peut retrouver l'autre alcaloïde formé en le précipitant par un excès d'alcali.

Cette transformation moléculaire, due uniquement à la lumière, joue son rôle dans la nature, comme on l'a remarqué, car on a conseillé de couvrir de mousse le tronc des *Cinchona*, et l'on a vu le rendement en quinine augmenter considérablement; dans les fabriques de sulfate de *quinine*, on évite le plus possible l'action de la lumière.

Tournesol.

J'ai étudié l'action chimique exercée par la lumière sur la teinture de tournesol bleu alcoolique.

Pour juger du degré d'altération, je m'en suis rapporté forcément aux changements de couleurs. Tous les essais ont été concordants.

Les solutions alcooliques de tournesol, au bout de temps variables, de 15 jours à 3 mois, selon la saison, rapidement en été, lentement en hiver, ont donné toujours le même résultat.

Il s'est produit dans les différentes conditions des décolorations, excepté dans l'obscurité.

J'ai constaté ce qui suit :

La solution *est devenue incolore,* d'abord dans la lumière blanche; puis dans le violet, au bout d'un temps un tiers plus long.

Elle s'est décolorée légèrement dans le rouge au bout du même temps.

Elle n'a pas bougé sensiblement dans l'obscurité.

La cause de l'altération est donc la lumière et toutes les radiations agissent ici pour produire le même effet.

C'est le cas ordinaire de l'action exercée sur les substances organiques.

La lumière blanche produit un effet égal à la somme des effets produits par chacune des radiations.

La lumière bleu violet est celle dont l'action est la plus marquée dans le phénomène.

Curcuma.

J'ai conservé des morceaux de papier de curcuma dans différentes conditions. Ces papiers étaient simplement disposés de façon à recevoir la radiation solaire sur une seule de leurs faces; la face inférieure exposée à l'action de l'air

comme la face supérieure était garantie de toute action lumineuse.

Dans la *lumière violette,* le dessus des morceaux de papier de curcuma, c'est-à-dire le côté où frappait la lumière, est devenu tout à fait blanc; le dessous a conservé sa couleur.

Dans le *vert,* du papier de curcuma est légèrement décoloré.

Mais dans le *rouge* il n'y a aucune modification.

J'ai conservé plus longtemps encore ces mêmes papiers : celui du vert finit par se décolorer complétement, tandis que dans le rouge la coloration resta indéfiniment sans varier. L'altération du curcuma est donc produite par les rayons qui sont fluorescents; les autres couleurs, le rouge par exemple, ne produisent aucun effet.

J'ai cherché avec la matière colorante elle-même du curcuma de quelle nature était cette altération, et, en employant des tubes pleins d'air et placés sur le mercure, j'ai constaté une absorption : il y a donc une oxydation.

Les rayons autres que les rayons fluorescents sont sans action sur le curcuma.

Conclusions.

1° Certains corps fluorescents, comme le tournesol alcoolique, peuvent subir l'influence de toutes les radiations. Ce cas doit être rapproché de celui de l'action photochimique exercée sur les corps organiques.

2° Certains autres, comme le sulfate de quinine et le curcuma, sont modifiés uniquement par les rayons qui produisent la fluorescence.

3° Les effets peuvent être variables; tantôt on a un changement moléculaire, comme la transformation de quinine en quinicine; tantôt on a une oxydation, comme dans le cas du curcuma.

4° Les radiations fluorescentes ne représentent donc point la totalité de certaines radiations qu'on considère comme rendues avec modification de leur longueur d'onde; ils représentent seulement une partie de ces rayons, puisqu'il y a un travail chimique produit.

5° Dans le cas du sulfate de quinine entre autres, l'effet produit par ces rayons peut être considérable, car, pendant l'été, en deux mois, le tiers de la quinine peut être transformé en quinicine.

TROISIÈME PARTIE.

PART DE LA LUMIÈRE DANS LA FORMATION DES ÉTHERS.

Toutes les recherches précédentes portent sur des corps qui se forment avec dégagement de chaleur.

La lumière joue un rôle manifeste et ce rôle est exprimable par des chiffres très-nets. En est-il de même pour les combinaisons qui se forment avec absorption de chaleur?

Une recherche a été faite dans ce sens pour le cas de la synthèse de l'acide formique [1] avec l'oxyde de carbone et un hydrate alcalin; on a constaté, dans l'obscurité absolue :

Une absorption égale à........	13^{cc}
Dans la lumière diffuse à.......	12^{cc}
Dans la lumière directe à.......	un chiffre un peu plus faible.

Il résulte de ces faits que la lumière ne paraît point exercer d'influence bien sensible sur la synthèse de l'acide formique [2].

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, septembre 1869.

(2) BERTHELOT, *loc. cit.*

Il y a, en effet, entre ces chiffres une différence faible : j'ai voulu chercher si pour les éthers il en serait ainsi, ou si la différence serait tout à fait nulle.

J'ai étudié spécialement l'éther acétique, l'éther butyrique de la glycérine et l'éther butyrique ordinaire.

Éther acétique (*acétate d'éthyle*).

J'ai pris équivalents égaux d'acide acétique et d'alcool et j'en ai fait le mélange dans les premiers jours de décembre 1874.

Vers la fin de décembre (23 décembre), je faisais une première détermination avec une solution alcaline titrée. La quantité d'acide libre était trouvée en quelques minutes, et, ce dosage ayant lieu en présence d'eau, il n'y avait point à redouter l'action de l'alcali sur l'éther formé.

Première détermination. — La quantité d'éther formé était maxima dans le rouge et l'obscurité, minima dans le vert, intermédiaire dans le violet.

Deuxième détermination. Dosage. — Les quantités d'éther formé quelques mois plus tard sont :

	Pour 100.
Dans l'obscurité	32
Dans le rouge	32
Dans le vert	26,5
Dans le violet	32

Il s'était formé un peu moins d'éther dans le vert, égales quantités dans chacune des autres radiations et dans l'obscurité.

Troisième détermination. — Le temps croissant, le vert répond au maximum d'éther produit; le violet au minimum; mais les quantités trouvées dans le rouge, le violet et l'obscurité sont presque les mêmes entre elles et diffèrent à peine du chiffre du vert.

Quatrième détermination. — Le maximum passe dans le rouge.

Cinquième détermination. — Il s'y maintient pendant l'été.

Sixième détermination. — Finalement un dosage fait au mois de mai 1876 donne les chiffres suivants :

Obscurité....	69	pour 100 du mélange éthérifié.
Rouge......	70	»
Vert........	70	»
Violet.......	67	»

C'est là la limite de l'éthérification.

Dans le cas de l'éther acétique, la part de la lumière semble donc à peu près nulle. On arrive à la limite de l'éthérification plutôt que dans les conditions ordinaires, à cause de la température élevée inévitable sous les verres colorés.

Septième détermination (janvier 1877). — Les mélanges ont été tous transportés dans l'obscurité vers la fin de l'été de 1876 et le dosage des quantités d'éther existant dans chaque tube en janvier 1877 a indiqué que ces quantités étaient les mêmes; mais le chiffre était un peu moins élevé que ceux trouvés dans la sixième détermination.

Butyrine.

Le mélange d'acide butyrique et de glycérine est fait au mois de décembre 1874. J'ai dosé un certain nombre de fois les quantités d'éther formées dans chaque radiation. Les maxima se déplacèrent à différentes époques.

Mon dernier dosage (fin 1876) m'a donné les chiffres suivants :

	Pour 100.
Obscurité	59
Rouge	63
Vert	59
Violet....................	59

Il n'est point étonnant que la quantité d'éther formé soit moindre ici que dans le cas de l'éther acétique, la rapidité de l'éthérification étant ordinairement en raison du poids de la molécule de l'acide.

Les mélanges conservés pendant quelques mois dans l'obscurité contiennent tous la même quantité d'éther, absolument comme dans le cas de l'éther acétique.

Éther butyrique.

Le mélange d'acide butyrique et d'alcool a été fait au mois de décembre 1874. Différentes déterminations ont donné des chiffres variables avec l'époque des déterminations, mais très-peu différents les uns des autres.

Première détermination. — Au mois de janvier 1875, le maximum est dans l'obscurité et dans le rouge.

Deuxième détermination. — Au mois de février, il reste dans l'obscurité; les quantités d'éther formé sont les mêmes dans toutes les radiations.

Troisième détermination. — Au mois d'août, le maximum est dans le vert.

Quatrième détermination. — Fin janvier 1876, il est dans le violet.

Cinquième détermination. — Dans le courant de 1876, je trouve encore le maximum dans cette même radiation.

Sixième détermination. — A la fin de 1876, le dosage m'a donné les valeurs suivantes :

Obscurité...	59,00	pour 100 du mélange éthérifié.
Rouge	60,50	»
Vert.......	62,00	»
Violet	63,60	»

Les différentes radiations agissent donc presque avec la même intensité.

La part de la lumière est donc ici à peu près ce qu'elle

est dans le cas de l'éther acétique, c'est-à-dire presque nulle.

Septième détermination. — Enfin les quantités d'éther formé furent dosées après conservation pendant plusieurs mois dans l'obscurité; j'ai trouvé alors un chiffre un peu plus faible que dans les radiations, mais la même quantité dans toutes les conditions.

Conclusion.

Dans le cas de la formation de ces éthers :

1° Le maximum d'action chimique se déplace, pendant les premiers mois surtout, avec l'époque de l'observation;

2° Le vert, dont l'action est d'abord presque nulle (comme dans le cas des huiles), agit avec plus d'intensité quand le temps croît;

3° Même avant la limite d'éthérification, les quantités d'éther tendent à être les mêmes dans toutes les conditions;

4° En résumé, la part de la lumière est très-faible : elle est appréciable surtout quand commence l'action, mais, le temps croissant, elle peut être considérée comme nulle même avant d'arriver à la limite d'éthérification.

On peut donc dire que la lumière est presque sans effet sur ces éthers, et probablement sur toute cette série de corps.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL DES CONCLUSIONS.

Les conclusions générales de ce travail peuvent se résumer de la façon suivante :

1° L'action chimique du spectre sur les composés binaires, métalloïdiques et métalliques et sur les sels doit être représentée par deux courbes : l'une réductrice, c'est-à-dire désoxydante ou hydrogénante, du côté du violet : c'est la courbe chimique ordinaire; l'autre oxydante ou déshydrogénante du côté du rouge et dont j'ai établi l'existence réelle.

2° L'action chimique du côté du rouge est moins marquée que du côté du violet, ce qui explique pourquoi l'action de la lumière blanche est la même que celle de la région violette, à l'intensité près.

3° L'action de la radiation verte sur les sels est réductrice.

4° Il existe un point où l'action photochimique est nulle, c'est-à-dire égale à ce qu'elle est dans l'obscurité; ce point est placé entre les raies D et E.

5° L'effet d'une radiation sur un sel est toujours le même, cette radiation étant absorbée.

6° Les cas contraires sont dus à des actions chimiques secondaires, déterminées par la première réaction que la lumière a produite, et non par la lumière elle-même.

7° L'action photochimique exercée sur les corps organiques est différente. Elle doit être représentée par une courbe d'oxydation continue, croissant de l'obscurité au violet, avec variation dans la région verte.

8° L'action moyenne des radiations extrêmes peut être représentée par les valeurs suivantes, l'oxydation dans l'obscurité égalant 1 :

Dans le rouge.................. 2 environ.
Dans le violet.................. 3 et plus.

9° Ordinairement, l'action photochimique exercée sur les mélanges de matières organiques et de sels s'exerce dans le sens indiqué, en prenant la somme des deux actions exercées séparément (sur les corps métalliques et organiques), mais l'intensité est plus grande, vu l'état naissant.

10° L'action photochimique étant égale à la somme des actions, on voit qu'on pourra réduire un sel dans toutes les radiations, pourvu que l'action oxydante exercée sur la matière organique, par un rayon lumineux simple, soit supérieure à l'action oxydante exercée sur le sel s'il est placé

dans une radiation qui l'oxyde. La matière organique s'empare alors de l'oxygène, ou de l'élément électronégatif du sel.

11° Les rayons fluorescents ne représentent qu'une partie de certains rayons qui, absorbés d'abord, sont ensuite rendus, car les mêmes rayons qui produisent la fluorescence effectuent aussi un travail chimique.

12° Dans le cas de la solution de sulfate de quinine, en particulier, les mêmes rayons qui produisent la fluorescence transforment une quantité considérable de quinine en quinicine.

13° La chaleur qui accompagne ces rayons n'est pour rien dans cette action.

14° La part de la lumière dans la formation des éthers est d'abord faible; le temps croissant, elle est à peu près nulle, bien avant la limite de l'éthérification.

Ce travail a été fait à la Sorbonne, au laboratoire de M. Jamin.

SUR UN POLYMÈRE DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE;

PAR M. AD. WURTZ.

Ayant abandonné à lui-même, dans un matras scellé, de l'oxyde d'éthylène, qui avait été préparé dans le courant de l'été de 1874, je l'ai trouvé, au bout d'un an, pris en une masse solide sèche, blanche, cristalline. Ce corps fond à 56 degrés. Chauffé dans un tube, il se volatilise, quoique difficilement, et avec décomposition partielle et émission de vapeurs piquantes. La partie volatilisée se prend de nouveau avec une masse demi-solide. Le corps blanc est neutre, sans saveur marquée, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Les solutions laissent, après l'évaporation, une masse blanche mamelonnée. Le corps est

peu soluble dans l'éther, qui s'en charge pourtant par l'ébullition, laissant déposer une partie de la substance par le refroidissement et laissant après l'évaporation une masse blanche mamelonnée et légère. Celle-ci se convertit à l'air en un sirop blanc qui finit par se concréter en une masse cristalline blanche. La solution aqueuse ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

Cette substance possède la composition de l'oxyde d'éthylène :

		Théorie.
Carbone	54,43	54,54
Hydrogène	9,10	9,09

Le corps qui vient d'être décrit me paraît être un polymère de l'oxyde d'éthylène. Il est possible qu'il se forme en vertu d'un procédé analogue à celui qui donne naissance à l'aldol; mais je m'abstiens de faire des hypothèses à cet égard, car jusqu'ici je n'ai pas réussi à reproduire ce corps à volonté, et je ne présente les observations qui précèdent qu'à titre de renseignement provisoire.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LA COMPOSITION DES FEUILLES DU PIN NOIR D'AUTRICHE;

Par MM. P. FLICHE et L. GRANDEAU,
Professeurs à l'École forestière.

Nous avons exposé l'année dernière, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, nos recherches relatives à la composition chimique des feuilles des végétaux ligneux. Nous avons pu, entre autres résultats, montrer que de nos analyses et des travaux antérieurs sur le même sujet découlent des lois très-constantes, relatives à l'influence exercée par l'âge de ces organes sur leur composition. Nous n'avions étudié alors que les arbres à

feuillage caduc. Depuis nous avons soumis aux mêmes investigations un arbre à feuilles persistantes de la classe des conifères et nous pensons que la publication de notre travail pourra avoir quelque intérêt, d'autant plus que cette branche de la question a été plus imparfaitement étudiée encore que la première.

En effet, jusqu'à présent nous ne connaissons sur ce sujet qu'une analyse comparée des jeunes feuilles d'épicéa recueillies au mois de juin, et des aiguilles de la même espèce prélevées après leur chute faite, par M. R. Weber, à Aschaffenbourg, et une analyse de cendres de feuilles de pin sylvestre, faite par le D[r] J. Schrœder, à Tharand (1). Pour ce dernier travail la récolte des aiguilles a été faite au mois d'octobre, dans un jeune massif portant encore le feuillage de trois années; le plus ancien toutefois, bien qu'encore adhérent aux rameaux, était complétement desséché. On peut remarquer que dans ces diverses recherches on n'a pas suivi la feuille pendant toute la durée de son évolution. Nous avons essayé d'arriver à des résultats plus rigoureux et surtout plus complets, en faisant une série de récoltes depuis le printemps, avant le développement des bourgeons, jusqu'à la fin de l'automne, au moment de la suspension presque complète de la végétation. Afin aussi d'apporter la plus grande somme de documents nouveaux, nous avons choisi une espèce différente de celles qui ont servi aux travaux de nos prédécesseurs et nous l'avons étudiée sur un sol fortement calcaire, MM. Weber et Schrœder ayant opéré sur des sols siliceux.

L'espèce dont nous avons recueilli les feuilles est le pin laricio de la race connue sous le nom de *pin noir* ou *pin*

(1) Les résultats de ces analyses sont reproduits dans Ebermayer, *Die gesammte Lehre der Waldstreu*. Berlin, 1876.

d'Autriche (*Pinus laricio austriaca* Endl.) La récolte a été faite dans le bois de Champfêtu, sur lequel nous avons déjà donné, dans un précédent travail (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 383), tous les détails intéressant les études physiologiques. Elle a eu lieu au canton du Bas-du-Cellier, à l'endroit dont nous avons analysé le sol pour le travail que nous venons de rappeler. Afin de faciliter la lecture du présent Mémoire, nous croyons utile de reproduire ici cette analyse.

	Sol.	Sous-sol.
Eau	2,90	2,46
Matières combustibles	6,53	5,39
Chaux	3,25	24,04
Magnésie	0,47	1,31
Potasse	0,04	0,16
Soude	0,03	0,07
Acide phosphorique	0,29	0,18
Résidu	83,00	46,80
Acide carbonique	3,54	15,59
Totaux	100,00	100,00

Nous rappelons que l'analyse porte seulement sur la partie terreuse proprement dite du sol pris comme échantillon, abstraction faite de quelques silex et de tous les fragments arrêtés par le crible; que le résidu comprend le fer et l'aluminium qui n'ont point été dosés et la partie insoluble dans les acides, sable et argile. On a considéré comme terre végétale celle qui, sur une profondeur de 10 centimètres, se trouve directement influencée par les débris organiques de toute nature qui la recouvraient; elle ne renfermait pas de débris de craie en gros fragments, mais des silex qui ont été rejetés, puis on a enlevé une épaisseur de 20 centimètres dans lesquels les fragments de craie apparaissaient et augmentaient progressivement; on a alors pris un échantillon dans les 20 centimètres suivants,

où les fragments se mêlaient, dans une proportion notable, à la terre proprement dite : c'est ce que l'on a considéré comme sous-sol ; à une profondeur totale de $0^{m},55$, à partir de la surface, on a trouvé la craie en place. La récolte des feuilles a été faite du printemps à l'automne de 1875 sur des sujets provenant de plantations et âgés de 15 ans environ, en massif peu serré, de telle sorte que toutes leurs feuilles, même les plus inférieures, reçoivent en général une lumière très-suffisante pour l'accomplissement de leurs fonctions. Les arbres, très-vigoureux, n'ont point encore fructifié. On a recueilli les feuilles sur plusieurs individus, afin de se placer dans des conditions aussi moyennes que possible ; les mêmes sujets ont servi pour toutes les récoltes. Les feuilles ont été prises exclusivement sur des rameaux : on n'a fait d'exception que pour les feuilles de quatre ans, à cause de leur nombre beaucoup plus faible. Les feuilles ont été récoltées en totalité avec le petit axe qui les porte et la gaîne qui en enveloppe la base.

Nous allons donner les époques de récolte en décrivant pour chacune d'elles l'état du végétal et spécialement celui des feuilles.

3-4 *mai* 1875. — Le temps a été sec le premier jour, pendant la nuit il est tombé une pluie très-légère, à peine équivalente d'une rosée. On a attendu que les feuilles fussent parfaitement sèches avant de continuer la récolte. Les bourgeons ne se sont point encore développés pour donner de nouvelles pousses, mais ils commencent à s'allonger : un des plus grands atteint une longueur de 2 centimètres. La pousse de l'année dernière est en général plus courte que la précédente. On trouve encore sur les arbres les feuilles de quatre années. Celles d'un an (1874) sont plus courtes que les autres, elles n'atteignent guère que 7 centimètres en moyenne ; elles sont d'un beau vert. Celles de deux ans (1873), longues de 85 millimètres en moyenne, sont encore belles, mais d'un vert moins vif.

Celles de trois ans (1872), longues de 9 centimètres en moyenne, commencent à jaunir, à se piquer de brun et quelquefois à tomber. Celles de quatre ans (1871) sont en très-grande partie tombées; elles sont ou sèches ou d'un vert tournant fortement au jaune ou même au brun.

26-28 *juin*. — La récolte a été faite presque exclusivement le 28 juin. Les feuilles de quatre ans (1871) sont presque toutes tombées ; il en reste exceptionnellement sur quelques arbres. Celles de trois ans (1872) commencent à sécher et à tomber, souvent en assez grande quantité : dans tous les cas elles sont d'un vert sale, piquées de brun. Celles de deux ans (1873) et d'un an (1874) sont encore belles. Les feuilles de l'année sont déjà bien vertes, plus claires cependant que celles de l'année dernière, surtout à leur base et vers l'extrémité de la pousse. Elles sont déjà vulnérantes, mais leur pointe est jaunâtre, tandis qu'elle est brunâtre chez les plus âgées. Les écailles qui remplacent les feuilles normales ne sont pas persistantes. Ces jeunes feuilles n'ont point encore leur longueur; à la base de la pousse elles atteignent 53 millimètres, au sommet 38 seulement. Elles sont encore serrées l'une contre l'autre et rapprochées de la pousse ; celle-ci paraît avoir atteint à peu près sa longueur normale ; le bourgeon terminal est formé et bien constitué, ceux qui l'entourent sont petits. Si l'on prend en considération le poids des feuilles, on voit que ce sont les feuilles d'un an (1874) et de deux ans (1873) qui l'emportent de beaucoup.

4-6 *septembre*. — Temps beau et sec, il n'est pas tombé d'eau depuis le 29 août. Les feuilles de l'année ont atteint leur longueur normale, 74 à 78 millimètres, exceptionnellement 98; elles sont bien vertes, vulnérantes, mais à un moindre degré que les anciennes; celles d'un an, sont belles, un peu moins vertes que les précédentes. Celles de deux ans (1873), à peu près dans le même état, sont d'un vert encore un peu moins pur ; celles de trois ans (1872)

sont en partie tombées, encore assez abondantes ; elles sont un peu jaunes, piquées de brun lorsqu'elles ne sont pas absolument desséchées. Quant aux feuilles de quatre ans (1871), elles sont devenues très-rares. Les pousses ont déjà une forte consistance; les bourgeons sont tous bien formés.

22-23 *octobre*. — Le premier jour a été très-beau ; il avait été précédé de deux journées semblables succédant à un temps pluvieux. Les feuilles destinées au dosage de l'eau et de l'azote ont été prélevées sur la récolte de ce jour. On a dû toutefois ajouter à celles de trois ans (1872) 100 grammes de feuilles recueillies le 23. La matinée de ce dernier jour a été pluvieuse, on n'a commencé la récolte qu'après cessation de la pluie et égouttement à peu près complet des arbres. Les pousses de l'année présentent une rigidité à peu près aussi forte que celles de l'année dernière. Les feuilles de l'année sont d'un vert aussi foncé que celles de 1874, elles sont sensiblement aussi rigides. Celles de deux ans (1873) sont encore bien vertes, parfois tachées ; exceptionnellement elles commencent à sécher. Les feuilles de trois ans (1872) sont généralement jaunes ou d'un brun rouge, tantôt complétement sèches, tantôt en voie de le devenir ; dans tous les cas elles sont très-tachées ; les feuilles non encore sèches sont confusément mêlées avec les autres.

Nous aurions voulu indiquer, ainsi que nous l'avons fait pour les végétaux à feuilles caduques, la répartition de l'amidon dans les aiguilles du pin d'Autriche aux différentes époques de récolte, mais nous n'aurions pu employer pour l'étudier que des feuilles desséchées ; or tout le monde sait combien la dessiccation des feuilles des conifères est lente, même en été, et les recherches de plusieurs physiologistes, de M. E. Mer [1] notamment, ont démontré

---

[1] E. Mer, *La glycogénèse dans le règne végétal* (*Bull. Soc. bot.*, 1873, t. XX, p. 204).

que dans de semblables conditions les feuilles perdent une partie notable de leur amidon, quelquefois même la totalité. Toutefois nous nous sommes livrés antérieurement à des recherches assez nombreuses sur la distribution de l'amidon aux diverses époques de l'année chez les conifères. Nos résultats, en ce qui concerne les espèces à feuillage persistant, et particulièrement le pin d'Autriche, sont généralement d'accord avec ceux des autres physiologistes qui se sont occupés de la question ([1]). Voici ce qu'ils nous apprennent. L'amidon fait complétement défaut dans les feuilles pendant l'hiver. On le voit apparaître au printemps, généralement vers la moitié de mars, sous le climat de Paris; il augmente en quantité jusqu'au moment où commence le développement des bourgeons; les feuilles en sont alors gorgées; à mesure que les jeunes pousses s'accroissent et que la nouvelle couche de bois commence à se former, la quantité en diminue, lentement d'abord, puis assez activement sans qu'ils disparaissent jamais complétement. Lorsque les jeunes pousses sont complétement constituées, vers le milieu ou la fin de l'été, l'amidon redevient plus abondant dans les feuilles, puis la quantité en diminue et il finit par disparaître vers la fin d'octobre en général. Ce principe immédiat persiste très-longtemps dans les vieilles feuilles, et l'on en trouve généralement des traces encore importantes, même dans ceux de ces organes qui, jaunis, sont sur le point de tomber. Dans les jeunes feuilles, l'amidon apparaît de très-bonne heure, dès que la chlorophylle est bien constituée, mais d'abord en petite quantité et surtout dans les cellules des stomates. Il devient abondant seulement lorsque la feuille a atteint toute sa taille et a commencé à prendre sa teinte et sa rigidité

([1]) *Voir* notamment E. Mer, divers Mémoires dans le *Bulletin de la Société botanique de France*, et Willkomm, *Die mikroskopische Feinde des Waldes*. Dresden, 1866.

normales, au moment où ce corps commence aussi à se déposer en quantité notable dans les feuilles des années précédentes. Il disparaît dans les unes et dans les autres à la même époque, vers la fin d'octobre, comme nous le disons plus haut.

Nous avons recherché, pour les feuilles de chaque année et pour chaque récolte, la teneur en eau et principes volatils, le taux des cendres, celui de l'azote; les résultats de ces déterminations sont consignés dans le tableau ci-après. Le taux des cendres a été déduit du poids de la matière desséchée à 100 degrés; celui de l'azote, du poids des feuilles soumises seulement à une dessiccation à l'air libre. Chez les végétaux à feuilles caduques étudiés dans notre précédent Mémoire, les principes volatils étaient assez peu abondants pour pouvoir être négligés. On a considéré par suite comme étant de l'eau, tout ce que les feuilles ont perdu par la dessiccation; chez les pins il n'en est pas de même, la térébenthine, qui existe en abondance, disparaît en grande partie par évaporation. Nous avons dû par suite, à raison des conditions dans lesquelles nous étions placés, évaluer en bloc la teneur en eau et térébenthine, celle-ci entrant, pour une part qui n'est pas négligeable, dans le chiffre total. Nous estimons toutefois que les chiffres fournis par nous, s'ils ne donnent pas la teneur absolue en eau, permettent de se faire une idée très-juste de l'importance relative de ce liquide dans la constitution des feuilles suivant leur âge. La térébenthine, en effet, y est toujours en quantité beaucoup moindre que lui, elle doit en outre y être soumise à des variations assez faibles.

TENEUR DES FEUILLES en eau, térébenthine, cendres, azote et acide carbonique.	DE L'ANNÉE. 1875.				D'UN AN. 1874.			
	3-4 mai. — I.	26-28 juin. — II.	4-6 sept. — III.	22-23 octobre. — IV.	3-4 mai. — V.	26-28 juin. — VI.	4-6 sept. — VII.	o
Eau et térébenthine p. 100.	"	70,61	71,70	57,58	55,10	58,48	60,66	
Cendres brutes p. 100.....	"	1,73	2,05	2,25	2,22	2,32	2,90	
Cendres pures p. 100.....	"	1,63	1,84	1,91	1,81	1,85	2,16	
Azote p. 100.............	"	1,20	1,11	1,33	2,13	1,02	0,94	
Acide carbonique.........	"	4,92	10,00	13,97	15,51	19,42	25,27	

Les chiffres inscrits dans la seconde ligne horizontale indiquent les années dans lesquelles ont été produites les feuilles de chaque catégorie.

Le taux des cendres brutes a été pris par rapport à la substance sèche, comme il a été dit plus haut. Les cendres sont réputées pures lorsqu'elles sont débarrassées de l'acide carbonique et du sable.

'EUILLES

DE DEUX ANS. 1873.			DE TROIS ANS. 1872.				DE QUATRE ANS. 1871.			
26-28 juin. — X.	4-6 sept. — XI.	22-23 octobre. — XII.	3-4 mai. — XIII.	26-28 juin. — XIV.	4-6 sept. — XV.	22-23 octobre. — XVI.	3-4 mai. — XVII.	26-28 juin. — XVIII.	4-6 sept. — XIX.	22-23 octobre. — XX.
55,29	58,40	57,57	49,8	50,69	55,31	44,47	40	〃	〃	〃
3,00	3,66	3,33	4,10	3,17	4,90	4,72	6,13	〃	〃	〃
2,30	2,86	2,59	3,12	2,62	3,82	3,28	4,55	〃	〃	〃
0,98	0,85	1,02	0,78	0,71	0,49	0,53	0,61	〃	〃	〃
23,23	21,88	22,14	23,78	21,56	21,94	29,77	25	〃	〃	〃

Les chiffres inscrits dans la ligne horizontale intitulée *acide carbonique* représentent les quantités centésimales de cette substance contenues dans les cendres brutes.

Le cendres pures ont été soumises à une analyse centésimale dont le tableau suivant donne les résultats. Le manganèse n'a pas été séparé de la magnésie, parce que les quantités en ont été jugées complétement insignifiantes.

	DE L'ANNÉE. 1875.				D'UN AN. 1874.		
	3-4 mai. — I.	26-28 juin. — II.	4-6 sept. — III.	22-23 octobre. — IV.	3-4 mai. — V.	26-28 juin. — VI.	4-6 sept. — VII.
Acide phosphorique.......	"	27,89	11,99	14,15	14,39	10,88	8,28
Sesquioxyde de fer........	"	1,84	1,09	1,38	1,84	1,60	1,86
Chaux..................	"	15,53	27,52	44,79	53,50	55,15	60,66
Magnésie et oxyde de manganèse.................	"	18,42	25,89	6,48	6,27	9,43	8,28
Potasse..................	"	26,32	20,16	19,05	10,70	12,77	9,52
Soude..................	"	3,68	3,27	3,73	2,58	1,45	1,45
Acide sulfurique..........	"	5,00	6,27	5,70	7,01	4,79	4,57
Acide silicique...........	"	1,32	3,81	2,95	3,71	2,61	3,93
Chlore..................	"	n. dosé	n. dosé	1,77	n. dosé	1,32	1,45
Totaux....	"	100	100	100	100	100	100

Nous allons examiner quels enseignements ressortent des tableaux d'analyses que nous venons de donner; nous comparerons ensuite les résultats obtenus aux faits déjà connus relativement au pin sylvestre, puis nous rapprocherons la composition des feuilles persistantes des conifères de celle des feuilles caduques des végétaux angiospermes (bois feuillus des forestiers).

L'eau entre toujours pour une part très-considérable dans la constitution des aiguilles du pin d'Autriche; elle y subit toutefois des variations remarquables. En quantité sensiblement constante pendant la presque totalité de la première saison de végétation, elle subit une forte diminution à la fin d'octobre. Elle reste ensuite à peu de chose

UILLES

DE DEUX ANS. 1873.			DE TROIS ANS. 1872.				DE QUATRE ANS. 1871.			
26-28 juin.	4-6 sept.	22-23 octobre	3-4 mai.	26-23 juin.	4-6 sept.	22-23 octobre.	3-4 mai.	26-28 juin.	4-6 sept.	22-23 octobre.
X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.	XX.
9,50	11,63	10,12	7,19	8,95	10,24	10,51	5,94	"	"	"
1,19	2,22	1,43	0,72	2,24	1,95	0,68	1,98	"	"	"
63,89	60,38	61,73	64,74	63,43	63,37	70,47	69,32	"	"	"
11,87	9,70	10,86	9,35	16,79	14,62	11,18	8,91	"	"	"
3,33	6,09	3,95	5,03	traces	traces	traces	1,98	"	"	"
1,66	1,11	1,74	3,59	traces	traces	traces	traces	"	"	"
5,23	4,99	5,18	7,19	4,85	3,48	3,80	7,42	"	"	"
3,33	3,88	4,94	2,19	3,74	6,34	3,36	4,45	"	"	"
. dosé	n. dosé	n. dosé	n. dosé	n. dosé	traces	traces	n. dosé	"	"	"
00	100	100	100	100	100	100	100	"	"	"

près stationnaire pendant la seconde et la troisième année, pour subir une nouvelle diminution au commencement de la quatrième année; enfin, au moment de leur chute, les feuilles deviennent plus sèches qu'à toute autre époque de leur existence, puisqu'elles ne contiennent plus guère que les six dixièmes environ de l'eau qu'elles renfermaient pendant leur développement.

L'azote diminue depuis la jeunesse de la feuille jusqu'à son dépérissement. Pendant la première saison de végétation, la teneur en reste sensiblement constante. Le taux de cette substance devient un peu moins abondant, mais sans suivre une décroissance bien régulière pendant la seconde et la troisième année. C'est seulement au com-

mencement de la quatrième année que la teneur en azote diminue notablement pour s'abaisser encore fortement jusqu'à l'époque de la chute, où les feuilles n'en renferment plus que moitié au plus de ce qu'elles en contenaient pendant la première année. Cette substance est évidemment résorbée par le végétal pour être emmagasinée par lui dans sa réserve alimentaire ou employée immédiatement à la constitution de nouveaux tissus. Il importe de remarquer toutefois que l'augmentation dans la proportion de matière sèche de la feuille vient notablement atténuer cette résorption.

Les cendres suivent une marche inverse de celle de l'eau et de l'azote; elles augmentent fortement de la naissance de la feuille à sa chute, et cela d'une façon assez constante et régulière pour un même poids de matière sèche. Au moment où elles tombent, les feuilles de pin d'Autriche peuvent contenir 2,79, autant de cendres pures que pendant leur développement (comparer les colonnes II et XVII du premier tableau).

Les teneurs des cendres brutes en acide carbonique prouvent aussi qu'à l'origine les bases sont en grande partie unies à des acides inorganiques, tandis que plus tard les acides organiques (détruits par la combustion) dominent de plus en plus.

Si nous examinons les résultats fournis par l'analyse des cendres, tels qu'ils sont présentés dans le second tableau, nous voyons que les corps dont elles se composent peuvent se grouper en trois catégories. Ceux dont la proportion diminue depuis le développement de la feuille jusqu'à sa chute; ceux pour lesquels on constate une augmentation; ceux enfin dans la répartition desquels il est impossible de saisir aucune loi.

Ces derniers comprennent le chlore, la soude, la magnésie et le sesquioxyde de fer. On sait combien il est douteux que le chlore et la soude jouent un rôle physiolo-

gique chez les végétaux, autres que ceux spéciaux à la flore des terrains salants. Le pin d'Autriche ne contredit en rien cette manière de voir. La magnésie, bien qu'on ne puisse encore s'expliquer son rôle, est certainement nécessaire aux végétaux. La teneur assez forte des cendres que nous étudions, en ce principe, prouve une fois de plus son utilité; il est même à remarquer qu'il est fort abondant pendant presque toute la première saison de végétation de la feuille, puisqu'il forme 20 à 25 pour 100 du poids total des cendres, et qu'il reste ensuite en proportion assez constante pour un même poids de matière sèche, avec tendance assez marquée à se relever. Quant au fer, il appartient à peine à cette catégorie; en réalité la quantité fixée par les feuilles augmente, surtout si l'on tient compte de l'accroissement en matières sèches.

Les corps dont la quantité diminue de l'époque du développement des feuilles à celle de leur mort sont l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et la potasse. On sait, sans qu'il soit utile d'entrer dans aucun détail, combien ces corps sont importants pour la végétation.

Le phosphore et le soufre ayant des relations intimes avec l'azote pour la constitution des matières albuminoïdes, il n'est pas étonnant de voir l'acide phosphorique et l'acide sulfurique varier à peu près suivant la même loi que cet élément. Si le fait est un peu moins évident pour l'acide sulfurique, c'est que le soufre peut disparaître en partie sous forme de produits volatils, pendant la combustion. De légères différences dans la façon dont se fait l'incinération peuvent se traduire par des variations assez notables dans la quantité d'acide sulfurique trouvée dans les cendres. C'est même très-certainement à une cause de ce genre qu'il faut attribuer, au moins en partie, la teneur au premier abord anormale, constatée pour ce corps, dans la colonne XVII du second tableau.

Quant à l'acide phosphorique, très-abondant d'abord,

puisqu'il forme plus du quart du poids total des cendres, il diminue brusquement dès le commencement de l'automne, puis il reste assez stationnaire, à quelques variations près, pour se résorber ensuite en grande partie avant la chute des feuilles, celle-ci en contenant cependant toujours une proportion assez notable : 6 pour 100 environ du poids de leurs cendres.

La potasse joue primitivement avec l'acide phosphorique le rôle le plus important dans la constitution des cendres, puisqu'elle forme plus du quart de leur poids total. Elle diminue un peu lorsque la feuille a atteint tout son développement, mais elle reste assez stationnaire pendant toute la première année. Au début de la seconde, la teneur baisse de moitié, pour rester de nouveau à peu près semblable jusqu'au milieu de la troisième année, elle baisse alors beaucoup et, dès le milieu de la quatrième année, il n'en reste plus que des traces. Étant donné le rôle si important de la potasse dans l'assimilation, il résulte de ce qui vient d'être exposé que cette fonction n'a toute son activité que pendant la première année de la feuille, qu'elle se ralentit singulièrement dès le commencement de la seconde et que, pendant la troisième et la quatrième, elle commence à devenir à peu près nulle, pour arriver à cesser presque complétement. La fécule qui se rencontre encore en abondance dans les feuilles à cet âge, surtout au commencement du printemps, n'y est certainement pas, pour la plus grande partie au moins, formée sur place : elle vient s'y accumuler comme dans les tissus de réserve de la tige.

Les corps dont la quantité augmente de l'époque du développement des feuilles à celle de leur mort sont la silice et la chaux.

Le premier n'est jamais très-abondant ; il augmente, mais d'une façon un peu irrégulière, et tout confirme ici encore son rôle de simple incrustant des tissus.

Quant à la chaux, elle a certainement une grande importance physiologique dès le début, puisque les cendres en contiennent environ $\frac{1}{4}$ de leur poids. La proportion augmente ensuite très-régulièrement pour arriver, au moment de la chute des feuilles, au taux énorme de 70 pour 100 environ. Cette marche est, comme toujours, assez exactement inverse de celle de la potasse; cependant on peut remarquer ce fait intéressant, que pendant la première année (période d'activité de la feuille), une forte proportion de chaux ne fait pas obstacle à la présence d'une quantité considérable de potasse. Ce phénomène, contraire à ce qui s'observe chez les espèces silicicoles ou mieux calcifuges, explique comment le pin d'Autriche croît parfaitement sur des sols riches en chaux, qui sont très-défavorables pour d'autres arbres, le pin maritime par exemple. L'augmentation de la teneur en chaux, de l'origine à la mort de la feuille, prouve une fois de plus que cette base sert au moins en partie à neutraliser les acides nuisibles à la végétation et à incruster les tissus.

Si nous comparons nos résultats avec ceux consignés dans l'ouvrage d'Ebermayer, que nous avons cité plus haut, et particulièrement aux analyses de feuilles de pin sylvestre, faites par Schrœder à Tharand [1], nous voyons qu'ils sont généralement concordants : il n'est pas jusqu'à cette singulière teneur en acide sulfurique consignée dans la colonne XVII de notre second tableau qui n'y trouve sa confirmation. Cependant il est quelques points sur lesquels il y a des différences qui méritent d'attirer l'attention : elles tiennent à la nature des espèces, et avant tout aux sols sur lesquels elles ont végété, Schrœder ayant opéré, croyons-nous, en sol siliceux. Ainsi la proportion des cendres est moindre chez la feuille du pin sylvestre, sur-

---

[1] Ebermayer, ouvrage cité, p. 19.

tout au terme de son existence. La teneur en chaux, bien que suivant chez le pin sylvestre la même marche que chez le pin d'Autriche, n'atteint pas cependant chez la feuille morte le taux énorme que nous avons constaté chez ce dernier : elle ne dépasse pas 28 pour 100. La potasse, au contraire, ne disparaît pas aussi complétement ; le fer augmente très-régulièrement, ce qui confirme l'observation, déjà faite par nous et consignée dans nos précédents travaux, de l'obstacle apporté par un excès de chaux à l'absorption de ce corps. Enfin la silice est bien plus abondante dans les tissus de la feuille âgée du pin sylvestre, puisqu'elle peut dépasser 17 pour 100 du poids des cendres. Il est bon de noter aussi que, chez les pins étudiés par le D[r] Schrœder, la feuille était morte au bout de trois ans.

La comparaison des résultats de notre étude sur le pin d'Autriche avec ceux que nous avons obtenus pour les angiospermes à feuilles caduques, et qui sont consignés dans le Mémoire rappelé au commencement de ce travail, montre que, dans l'ensemble, les phénomènes sont les mêmes de la naissance de la feuille à sa mort, qu'elle appartienne aux gymnospermes (conifères) ou aux angiospermes (bois feuillus), qu'elle vive plusieurs années ou une seule. Il y a cependant quelques particularités qui méritent d'être signalées. La feuille du pin d'Autriche est toujours plus sèche que celle des autres espèces étudiées par nous. Cette différence s'accentue à mesure que cet organe vieillit et surtout au moment de sa chute.

La proportion d'azote, moins forte à l'origine chez le pin d'Autriche, ne s'abaisse pas autant proportionnellement que chez les bois à feuilles caduques. Ce fait est confirmé par Ebermayer pour le pin sylvestre, mais il ne paraît pas s'étendre aux autres conifères. Les pins, par suite, emprunteraient moins d'azote au sol et le lui restitueraient plus complétement par leurs feuilles que les bois feuillus.

Le taux des cendres dans les feuilles est beaucoup plus

faible chez les pins et en général chez les conifères que chez les autres arbres. Ce fait important, déjà signalé par Th. de Saussure ([1]) au commencement du siècle et confirmé par toutes les analyses, est donc vrai aussi pour les espèces les plus franchement calcicoles. La seule différence apportée par la nature du sol sur lequel croît une espèce consiste dans l'augmentation constante de ce taux jusqu'à la mort de la feuille. Il peut alors atteindre une valeur égale à celle constatée sur le châtaignier, la plus pauvre des espèces étudiées par nous sur sol siliceux.

L'analyse quantitative des cendres ne révèle pas de bien grandes différences et celles qui existent doivent tenir surtout à la nature du sol, ainsi que cela résulte des rapprochements que nous avons faits plus haut avec le pin sylvestre. Ainsi, chez les feuillus sur sol siliceux, on constate l'augmentation plus régulière du fer, de la silice, la disparition moins complète de la potasse, peut-être aussi la proportion toujours notablement moins forte de l'acide phosphorique ; mais en même temps quelques autres différences, ne pouvant guère s'expliquer par le sol, semblent même être en contradiction avec lui. Ainsi, au début, les feuilles des angiospermes sur sol siliceux contiennent non-seulement plus de potasse que celles du pin d'Autriche sur sol calcaire, mais encore plus de chaux : le merisier, par exemple, en contient le double environ. Ainsi encore la potasse disparaît moins complétement de la feuille morte, même chez le robinier, qui contient cependant à ce moment 72 pour 100 de chaux, 2 pour 100 de plus que le pin d'Autriche. La présence d'une plus grande quantité d'acide phosphorique et aussi, semble-t-il, d'acide sulfurique dans les cendres du pin d'Autriche paraît, au premier abord, en contradiction avec

([1]) Th. de Saussure, *Recherches chimiques sur la végétation*. Paris, 1804, p. 276.

la teneur moins forte en azote des feuilles de cette espèce. Elle s'explique, croyons-nous, par la faiblesse du taux total des cendres.

Au point de vue pratique, il résulte de notre travail quelques conséquences que nous croyons utile de mettre en lumière : ainsi on se rend parfaitement compte des faibles dommages causés par les insectes qui vivent exclusivement des vieilles aiguilles des pins, des désastres occasionnés souvent par ceux qui s'attaquent à celles de tout âge ou même spécialement à celles de l'année.

L'enlèvement des feuilles n'est pas moins nuisible dans les pineraies que dans les autres forêts ; on retire au sol forestier, en le pratiquant, des quantités considérables non-seulement de corps constitutifs des cendres, mais encore d'azote. Les feuilles de pin d'Autriche en particulier ne peuvent d'ailleurs fournir à l'agriculture les sels de potasse qui lui sont si nécessaires.

Les faibles exigences des conifères en azote et surtout en cendres montrent combien est légitime l'emploi de ces végétaux pour le boisement des sols pauvres, indépendamment des autres raisons qui militent en leur faveur. Nos analyses montrent aussi pourquoi le pin d'Autriche convient parfaitement pour les sols calcaires. Ce serait une grande erreur en pareil cas de lui substituer des espèces moins bien organisées pour vivre dans ces sols, comme le pin sylvestre, ou même les redoutant, comme le pin maritime. Des essais de ce genre vont au-devant d'un insuccès à peu près certain, sans qu'on puisse invoquer aucune bonne raison pour les tenter.

Résumant notre travail, nous espérons avoir démontré les propositions suivantes :

1° De l'époque d'épanouissement des bourgeons au moment de leur chute, les feuilles persistantes des conifères s'enrichissent en substance sèche.

2° Elles perdent une partie de leur azote qui est résorbé ; *la proportion* des cendres s'accroît.

3° La proportion d'acide phosphorique, d'acide sulfurique et de potasse diminue dans les cendres.

4° Celle de la chaux, du fer et de la silice augmente.

5° Il nous est impossible d'établir une loi pour la magnésie, la soude et le fer (1).

6° L'assimilation, très-active chez les feuilles persistantes des conifères pendant leur première année, se ralentit beaucoup au début de leur seconde année, pour cesser ensuite à peu près complétement. Les feuilles doivent jouer alors un rôle fort analogue à celui des tissus de réserve des axes aériens et souterrains.

7° La nature chimique du sol a une influence considérable sur le taux des cendres des feuilles des conifères ainsi que sur leur composition, mais dans une moindre mesure, lorsque ces arbres sont en bon état de végétation.

8° Les feuilles persistantes des conifères se comportent à peu près comme les feuilles caduques des angiospermes (bois feuillus). Cependant elles sont toujours un peu plus sèches, moins riches en azote, au moins pendant leur période active, et beaucoup plus pauvres en cendres, la composition centésimale de celles-ci présentant, en outre, quelques différences.

9° L'enlèvement des feuilles mortes n'est pas moins nuisible dans les forêts de conifères que dans les autres.

10° Les conifères sont supérieurs à tous autres arbres pour le boisement des sols pauvres; le pin d'Autriche mérite la préférence lorsqu'il s'agit de boiser des terrains calcaires sous un climat qui permet seulement l'emploi des pins parmi les conifères.

---

(1) Relativement à ce dernier corps, la nature du sol où croît l'espèce étudiée a pu avoir de l'influence, et en général il doit plutôt rentrer dans la catégorie précédente.

ANALYSE CHIMIQUE ET POUVOIR FERTILISANT DES LAVES ET AUTRES SUBSTANCES REJETÉES PAR LES VOLCANS;

Par M. le Dr Pietro GAVAZZI,
Membre de la Société d'Agriculture de Bologne.

—

Extrait par M. Chemin, Ingénieur des Ponts et Chaussées, à Laval.

On n'a pas oublié la proposition faite d'utiliser la lave et les autres substances rejetées par les volcans, comme amendements fertilisant les terres à un très-haut degré.

Une discussion longue et répétée n'a pas suffi pour faire admettre cette vérité scientifique, malgré l'expérience de centaines et de milliers d'années qui se vérifie tous les jours pour les terres volcaniques : *leur fertilité ne diminue en rien l'appauvrissement du sol dû aux fumures nulles ou incomplètes, aux labours parcimonieux ou mal pratiqués.*

J'ai entrepris d'en donner des preuves, et aujourd'hui je viens m'exécuter en fournissant les analyses chimiques des produits volcaniques et les études comparatives avec les autres substances employées comme amendements.

A l'égard de la composition chimique des laves, je dois dire d'abord qu'on n'en trouve pas une qui soit identiquement semblable à l'autre; en conséquence, les géologues ont déterminé avec précision les deux limites extrêmes de cette gradation pétrographique et l'ont divisée en deux régions bien distinctes. Ayant remarqué qu'il y a des laves attaquables par les acides et d'autres qui ne le sont pas, que les premières sont celles qui ont le plus de ressemblance avec les basaltes, tandis que les secondes se rapprochent le plus des trachytes, ils ont donné aux premières la dénomination de *pyroxéniques normales*, en les

distinguant par un P, et aux secondes le nom de *trachytiques normales*, en les désignant par un T.

Ils ont, en outre, été guidés dans la détermination de ces deux espèces extrêmes par la quantité d'acide silicique qui s'y rencontre ; elle est de 48 pour 100 dans les roches pyroxéniques normales, et de 76 pour 100 dans les roches trachytiques normales, suivant Bunsen, qui a le premier analysé six trachytes d'Islande; on les désigne aussi par l'épithète d'*acides*.

De l'analyse chimique de ces deux laves types, on peut déduire que les roches appartenant au groupe pétrographique pyroxénique normal correspondent généralement à un mélange d'augite ou d'hornblende avec du labradorite et de l'anorthite; et que l'autre groupe, celui du trachyte normal, correspond pour 71,5 parties à un mélange d'orthoclase riche en soude et pour 28,5 à de l'acide silicique. Quand enfin la soude provient de l'oligoclase, les roches appartenant au groupe trachytique normal sont composées d'orthoclase, d'oligoclase, mélangées avec une plus grande quantité d'acide silicique.

Après avoir indiqué ces traits généraux, qu'il est nécessaire de connaître pour ne pas aller à l'aventure dans le choix des laves, nous écartons celles qui appartiennent au second groupe, celui du trachyte normal, et nous choisissons celles du premier, c'est-à-dire celles du groupe pyroxénique normal, comme étant les seules qu'on doive ordinairement préférer.

Voici les résultats des diverses analyses et, en premier lieu, la comparaison des diverses laves appartenant aux deux groupes, les unes par rapport aux autres; ensuite viennent celles des deux laves types, et enfin les composés mixtes qui se rapprochent, soit de l'une, soit de l'autre.

COMPOSITION DES LAVES.	INDICATIONS scientifiques.	Du sommet du mont de l'Échelle. — Sainte-Claire Deville. 1	D'un ancien torrent de l'Hécla. — Bunsen. 2	De l'Etna en 1689. — Löwe. 3	De l'Etna au mont de Catane. — De Joy. 4	Du Vésuve près de Granatello. — Wedding. 5	Du Vésuve de 1834. — Abich. 6	Du Vésuve de 1868. — Palmieri. 7
Eau	HO.	"	"	"	"	"	"	2,063
Acide silicique	SiO^3.	48,70	49,37	48,83	49,89	48,03	49,23	38,888
Alumine	Al^2O^3.	20	16,81	16,15	15,83	20,78	15,77	14,127
Sesquioxyde de fer	Fe^2O^3.	11,25	"	"	"	4,72	"	"
Protoxyde de fer	FeO.	"	11,85	16,32	12,43	3,27	11,85	12,698
Protoxyde de manganèse	MnO.	2,94	"	0,54	"	"	"	0,010
Chaux	CaO.	10,15	13,01	9,31	10,44	10,18	6,97	17,698
Magnésie	MgO.	3,50	7,52	4,58	4,44	1,16	6,01	3,333
Potasse	KO.	0,33	0,20	0,77	2,24	7,12	4,01	1,190
Soude	NaO.	3,08	1,24	3,45	4,27	3,65	5,56	10,000
		100,00	100,00	99,95	99,54	98,91	99,40	100,007(1)

(1) Palmieri a trouvé en outre des traces d'acide sulfurique, d'acide titanique et de cuivre.

Les laves désignées sous les numéros 5 et 6 sont des laves de leucites qui, au point de vue pétrographique, diffèrent beaucoup des basaltes : elles contiennent une quantité considérable d'alcalis ; mais, pour le reste de leur composition, elles se rapprochent du groupe pyroxénique normal.

EXEMPLES de laves trachytiques normales.	INDICATIONS scientifiques.	Roches du volcan Viti. — D'après Forch-hammer. 1	Lave de l'Hrafntinnahryggr. — D'après Bunsen. 2	Roches du Falkaklettur. — D'après Bunsen. 3
Eau	HO.	//	0,41	//
Acide silicique	SiO^3.	75,06	75,12	76,42
Alumine	Al^2O^3.	10,18	11,34	9,57
Sesquioxyde de fer	Fe^2O^3.	4,71	3,92	5,10
Protoxyde de fer	FeO.	//	//	//
Chaux	CaO.	1,78	1,73	1,53
Magnésie	MgO.	0,47	0,39	0,20
Potasse	KO.	7,797	1,85	1,94
Soude	NaO.		4,39	5,24
		100,00	99,15	100,00

Les roches volcaniques de l'Islande, analysées par Bunsen, comme je l'ai dit, ont donné, les plus acides, jusqu'à 78,9 pour 100 d'acide silicique, tandis que les plus basiques n'en contiennent que 47,07 pour 100 ; elles forment les deux extrémités de la série, et voici les types de leur composition d'après les analyses en question :

	POUR LA ROCHE trachytique normale.	POUR LA ROCHE pyroxénique normale.
Acide silicique (SiO^3)	76,67	48,47
Alumine et oxyde de fer (Al^2O^3, FeO)	14,23	30,16
Chaux (CaO)	1,44	11,87
Magnésie (MgO)	0,28	6,89
Potasse (KO)	3,20	0,65
Soude (NaO)	4,18	1,96
	100,00	100,00

Dans ces deux cas l'oxygène de l'acide est, par rapport à celui des bases, pour les roches trachytiques, comme 3 : 0,596 et pour les pyroxéniques comme 3 : 1,998. La majeure partie des laves n'appartient donc, comme on l'a dit plusieurs fois, à aucun des deux types extrêmes, eu égard à leur composition chimique; nous avons vu et nous verrons dans ce qui suit l'acide silicique osciller et varier de 48 à 75 pour 100, de manière que nous nous rapprocherons tantôt de l'une, tantôt de l'autre des compositions en question, trachytique ou pyroxénique.

COMPOSITION DES LAVES.	INDICATIONS scientifiques.	Mont de Corti-nelle. — Abich.	Cendres du Vésuve en 1822. — Dufrenoy.	Lave de Hals (Islande). — Gentk.	Lave de l'Efra-volshraun en Islande. — Gentk.	Cendres de la plaine de Naples. — Abich.	Lave de Schiwe-lusch. — Abich.	Lave de la campagne dans l'île de Terceira. — Abich.	Roches de Pinchin-cha. — Abich.	Lave du mont Guardia. — Abich.	Roches du Kalmans-tünga. — Bunsen.
Acide silicique..........	SeO^2.	52,08	53,67	55,92	60,06	61,74	61,92	65,80	67,07	68,35	72,74
Alumine................	Al^2O^3.	17,30	17,94	15,08	16,59	19,24	14,10	16,50	13,19	13,92	10,53
Protoxyde de fer...........	FeO.	6,52	5,75	15,18	11,37	//	6,22	6,00	4,74	//	6,57
Sesquioxyde de fer.........	Fe^2O^3.	//	//	//	//	4,12	//	//	//	2,28	//
Protoxyde de manganèse....	MnO.	//	//	//	//	//	0,20	//	0,32	//	//
Chaux..................	CaO.	12,23	7,15	6,54	5,56	1,14	6,03	1,10	3,69	0,84	2,47
Magnésie................	MgO.	1,25	1,92	4,21	2,40	0,39	5,27	0,60	3,46	2,20	1,51
Potasse.................	KO.	9,63 (Potasse et Soude)	4,02	0,95	1,45	5,50	0,61	2,60	2,18	3,24	3,00
Soude..................	NaO.		9,55	2,51	2,16	6,68	4,88	7,40	4,90	4,29	2,33
Eau....................	NO.	//	//	//	//	1,12	//	//	//	//	2,30
Soufre et acide sulfurique..	$SeSO^3$.	//	//	//	//	//	//	//	//	4,64	//
Matières perdues..........	....	0,91	//	//	//	//	//	//	0,30	//	//
		99,92	100,00	100,39	99,59	99,93	99,23	100,00	99,85	99,76	101,45

Tous ces exemples n'appartiennent à aucun des deux types extrêmes, quoiqu'ils partent de l'un pour aboutir à l'autre. Suivant Bunsen, ces laves doivent être regardées comme des mélanges formés des deux extrêmes, mélanges qui ont donné pour résultats les laves en question, en admettant qu'elles puissent se combiner en proportions données. Il se montre si convaincu de cette théorie, qu'il va jusqu'à fournir les données nécessaires pour calculer la proportion d'un des éléments extrêmes introduit dans l'autre. Nous laissons de côté cette théorie et les exemples y relatifs, qui ne se rattachent pas directement à notre sujet.

Après les laves, nous prenons comme exemples les autres substances vomies par les volcans. Parmi celles-ci, les unes retombent dans les cratères, les autres se déposent sur les cônes d'éruption et de soulèvement, d'autres roulent en bas le long desdits cônes pour s'arrêter à leurs pieds ou dans la plaine, soit isolément, soit sous forme d'amas. Elles sont de formes, de dimensions et de nature différentes en raison des différents volcans, des époques d'éruption, de la force éruptive, du chemin qu'elles ont suivi; quelquefois elles n'appartiennent en aucune façon à l'éruption et ont tout simplement été mises en mouvement par elle. J'indique simplement leur analyse. Il s'agit des bombes, des scories, des lapilli, des sables et des cendres.

Les bombes sont formées d'un noyau de lave ancienne qui a été recouvert d'une couche de lave nouvelle. Leurs dimensions varient d'une manière extraordinaire, de 1 centimètre à 4 pouces de diamètre. Les nucleï anciens se composent ordinairement de cristaux d'augite et de leucite; quelquefois on y rencontre en outre de l'olivine. D'autres fois on les voit composés de roches variées qu'on trouve dans les fumerolles, de roches blanches porphyriformes composées de leucites et de cristaux d'augite, auxquels s'associent le

feldspath et probablement la sanidine. Enfin on y rencontre les composés d'hornblende, de mica, d'olivine, de péridot, etc.

Les scories représentées par des fragments de lave, lancés du cratère avec des formes anguleuses et contournées, sont souvent couvertes de cristaux sublimés de galène.

Les lapilli se composent aussi de lave et de ses dérivés, et sont de grandeur variable depuis un pois jusqu'à une noix.

Du peu que je viens de dire sur ces produits volcaniques, il résulte clairement que leur nature chimique dérive de celle des laves plus ou moins modifiée; des études ultérieures ne sont donc pas nécessaires. Nous devons, au contraire, nous arrêter aux sables et aux cendres, tant à cause de l'importance qui leur est propre que pour les corps auxquels ils donnent naissance.

Les sables ne diffèrent des cendres que par les dimensions de leurs grains, comparables à ceux du millet; les cendres sont plus fines et analogues à la poussière des rues ou à la farine.

Leur couleur varie du noir au brun, au gris et au blanc. Un fait qui ne paraît pas avoir été suffisamment remarqué jusqu'ici, c'est que les cendres, brunes au commencement de l'éruption, deviennent blanches dans la suite et annoncent par là la fin de l'éruption. En général, elles se composent d'augite, d'olivine, de fer titané, de feldspath, de leucite et de mica.

Les analyses chimiques en disent plus que ces indications générales.

COMPOSITION.	INDICATIONS scientifiques.	Cendres de Catane. — Waltershausen.	Crevasses de l'Etna. — Waltershausen.	Gunung Guntur à Java. — Schweizer.	Vésuve, 1822. — Dufrenoy.	Hécla, 1845. — Gentk	Hécla, année 1845, cendres recueillies sur l'Arkney. — Connell.
Oxyde de manganèse...........	MnO.	//	//	//	//	0,54	//
Acide silicique.................	SiO^2.	46,309	48,737	51,64	53,67	56,89	59,20
Alumine......................	Al^2O^3.	16,846	17,886	21,89	17,94	14,18	15,20
Sesquioxyde de fer............	Fe^2O^3	9,850	12,756	//	//	//	9,60
Protoxyde de fer...............	FeO.	4,430	//	10,79	5,75	13,35	//
Chaux........................	CaO.	10,276	5,495	9,34	1,92	6,23	4,82
Magnésie......................	MgO.	5,439	2,534	3,42	7,15	4,05	0,60
Potasse.......................	KO.	1,411	2,045	0,55	4,02	2,64	6,74
Soude.........................	NaO.	3,340	4,502	2,92	9,55	2,35	
Acide sulfurique et chlore.......	So^3Cl.	2,207	//	//	//	//	//
Eau..........................	HO.	//	6,630	0,60	//	//	//
Matières perdues...............	......	//	//	//	//	//	3,03
		100,108	100,585	101,15	100,00	100,23	99,19

De ces analyses, il ressort clairement que dans l'espèce les sables et les cendres ont une composition chimique identique avec celle des laves, et, dans quelques cas, leur sont supérieurs au point de vue des idées qui nous ont amené à les étudier; nous nous occuperons de cette circonstance dans la suite.

Les cendres encore plus que les sables s'imprègnent des eaux de pluie, de fonte de neige, de celles que vomissent les volcans et forment alors les fanges, les boues volcaniques qui ne diffèrent en rien de leurs principes constituants. Mais toutes les fois que dans leur descente elles entraînent les substances qu'elles rencontrent en chemin, elles se modifient dans leur constitution intime, par suite de ces circonstances.

Souvent les volcans rejettent de la boue déjà composée et dans laquelle on trouve d'ordinaire des débris de poissons et de coquilles. En 1631, le Vésuve, à l'époque contemporaine de la lave, a rejeté des torrents d'eau mêlée de sables, d'algues et de coquilles. En 1691, l'Inabrun, en Amérique, a vomi de la boue et des poissons morts en telle quantité, que la salubrité publique fut compromise par leurs exhalaisons.

Quelquefois la Moia, en Amérique, projette au dehors une boue combustible à laquelle on donne, à cause de cela, le nom de *moia*, et qui se compose de trachytes triturés, de fragments de cristaux d'augite et d'une quantité infinie d'enveloppes siliceuses, d'infusoires; enfin, de débris de plantes et d'huiles grasses qui la rendent combustible. Klaproth donne de la moia l'analyse suivante :

	Pour 100.		Pour 100.
SiO^2	46,5	Report...	72,75
Al^2O^3	11,0	C	5,25
Fe^2O^3	6,5	HO et matière grasse	11,0
KO	6,25	CO^2	2,5
NaO	2,5	H	14,5
A reporter...	72,75		106,00

COMPOSITION.	INDICATIONS scientifiques.	Tuf jaune de Vivara. — Abich.	Tuf gris de Vivara. — Abich.	Tuf jaune de Posilipo. — Abich.	Tuf d'Épomeo à Ischia. — Abich.	Tuf du cratère du Monte-Nuovo. — Abich.	Pélagonite de Pélagonia. — Walsterhausen.	Pélagonite de Aci-Castello.	Pélagonite telle qu'elle est comprise dans le tuf de l'Hécla. — Bunsen.	Pélagonite de Krisuvick. — Bunsen.	Pélagonite de Chatam en Islande. — Bunsen.
Acide silicique.......... ..	SiO^2.	45,50	51,08	52,80	54,57	56,31	34,99	38,11	39,46	40,30	38,72
Alumine..................	Al^2O^3.	16,05	13,71	15,83	17,93	15,33	6,02	10,99	10,70	14,45	11,60
Sesquioxyde de fer........	Fe^2O^3.	11,69	13,16	7,57	5,49	7,11	20,50	18,99	15,42	14,60	11,66
Chaux....................	CaO.	5,03	7,09	3,13	0,77	1,74	6,08	9,62	9,05	6,89	5,37
Magnésie	MgO.	3,20	4,72	0,84	0,77	1,36	11,02	9,60	5,09	7,57	8,75
Potasse..................	KO.	4,12	2,04	7,66	5,23	6,54	0,93	3,01	1,19	0,44	1,84
Soude....................	NaO.	2,28	2,94	2,90	6,40	4,84	0,92	2,25	1,54	1,82	1,70
Chlore	Cl.	0,40	"	0,15	"	0,27	"	"	"	"	"
Eau, chlore et acide carbon.	$HOClCO^2$.	"	4,58	"	"	"	"	"	"	"	"
Eau, chlore.........	HOCl.	"	"	"	8,19	"	"	"	"	"	"
Eau	HO.	9,36	"	9,26	"	6,72	19,54	7,43	17,55	13,47	20,36
Acide carbonique.........	CO^2.	1,50	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Résidus..................	....	"	"	"	"	"	4,04	11,97	9,57	7,25	6,48
		99,13	100,22	100,14	99,35	100,22	104,04	111,97	109,57	106,79	106,48

Nous arrivons enfin aux *tufs volcaniques* et aux *conglomérats*, qui se transforment dans certains cas en *pélagonites,* nous donnons ci-dessus dix analyses de ces tufs et pélagonites, en ajoutant qu'on connaît un nombre égal de couches, tant de tufs volcaniques que de conglomérats et de pélagonites.

La composition chimique des laves et des autres produits volcaniques permet d'expliquer scientifiquement la raison pour laquelle les matières vomies par les volcans *fécondent les terres d'une manière si prodigieuse ;* mon affirmation se trouve appuyée de données scientifiques et de faits pratiques qui se passent de siècle en siècle à la pleine lumière du soleil, au milieu de la campagne.

La cohésion de la lave varie tant au sortir du cratère que par suite de décompositions subséquentes ; aussi la rencontre-t-on, tantôt à l'état de poussière impalpable, tantôt de matière dure comme le marbre et susceptible de recevoir un poli parfait.

Les analyses démontrent que dans tous ces cas on a toujours affaire à de la lave, qui se présente seulement sous forme différente.

Relativement aux laves anciennes désagrégées par le temps et à celles qui ont déjà été soumises à la culture, il y a le fait bien avéré de leur fertilité.

Pour ce qui concerne la préparation des engrais, si l'on admet la transformation possible des laves par l'action lente du temps, à plus forte raison devra-t-on accorder leur transformation rapide par les réactions chimiques.

CRITIQUE EXPÉRIMENTALE SUR LA FONCTION GLYCOGÉNÉSIQUE DU FOIE;

PAR M. CLAUDE BERNARD.

§ Ier. — DES CONDITIONS PHYSIOLOGIQUES DE LA FORMATION DU SUCRE DANS LE FOIE.

En prouvant dans mes précédents travaux [1] que le sucre du sang chez les animaux prend son origine dans le foie, j'ai démontré par cela même que cet organe possède une fonction glycogénésique qui jusqu'alors était restée inconnue.

Mais, en Physiologie, il ne suffit pas d'être arrivé à localiser anatomiquement un phénomène dans un organe déterminé, il faut encore poursuivre ce phénomène, établir ses conditions d'existence et découvrir le mécanisme intime de sa production.

C'est ce qui nous reste à faire relativement à la formation de la matière sucrée que nous avons localisée dans le foie. Je chercherai d'abord à préciser et à caractériser les diverses conditions physiologiques, *naturelles* et *artificielles*, dans lesquelles s'accomplit la formation de la matière sucrée hépatique.

Lorsqu'en 1848 je fis connaître cette fonction nouvelle du foie, j'employais pour la démontrer expérimentalement des procédés opératoires que je dus perfectionner plus tard, lorsque j'eus appris à connaître la grande délicatesse et la mobilité inouïe des circonstances physiologiques dans lesquelles s'accomplissent ces phénomènes.

Dans mes premières études et dans les expériences que

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII; 10, 17 janvier, 7 et 14 août 1876 (*voir* ce Recueil, 5e série, t. IX; 1876).

j'eus l'honneur de répéter devant une Commission de l'Académie des Sciences ([1]), je recherchais le sucre dans le tissu et dans le sang du foie après avoir préalablement sacrifié les animaux; de sorte qu'il s'écoulait un temps variable, mais toujours assez long, entre le moment où la vie et la circulation avaient cessé et l'instant où le sucre était constaté et dosé.

Les nombreuses recherches que je fis dans ces conditions et que je publiai d'abord eurent toutefois pour résultat de nous apprendre que la fonction glycogénique du foie présente une généralité qui s'étend à tout le règne animal, car je fis voir que non-seulement chez l'homme et les mammifères, mais aussi dans tous les embranchements et dans toutes les classes d'animaux, le foie présente toujours une notable quantité de sucre qui se produit dans son tissu d'une manière indépendante de l'alimentation ([2]).

Ce ne fut que plus tard, en examinant de plus près le phénomène glycogénésique chez l'animal vivant, que je reconnus ce fait en apparence singulier, que, loin de cesser immédiatement avec la vie, la formation du sucre continue à avoir lieu activement dans le tissu hépatique après la mort dans un foie récemment séparé de l'organisme.

Je communiquai à l'Académie, le 24 septembre 1855, ce résultat important, qu'on n'aurait pas pu prévoir de prime abord, et qui non-seulement venait modifier profondément les idées que l'on s'était formées jusque-là sur la fonction glycogénésique du foie, mais qui était aussi de nature à faire sentir la nécessité de bien préciser les conditions physiologiques dans lesquelles s'accomplit cette fonction chez l'animal vivant.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 716 et 1281.

([2]) *Nouvelle fonction du foie*, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1853 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*).

Je vis immédiatement qu'il fallait rectifier les chiffres que j'avais donnés dans mes anciennes expériences relativement à la proportion de matière sucrée contenue dans le tissu hépatique : « Tous les dosages du sucre dans le foie, disais-je, doivent être vérifiés d'après la connaissance de ces nouveaux faits. » (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 25 septembre 1855, t. XLI, p. 469.)

Ce sont toutes ces études successives qui m'ont instruit sur les difficultés inhérentes à l'analyse physiologique expérimentale. C'est pourquoi j'ai tant de fois insisté depuis sur l'importance de l'instantanéité et de la simultanéité opératoires dans l'investigation sur l'animal vivant; si l'on ne s'appuie pas, en effet, tout d'abord, sur les conditions physiologiques des phénomènes, on peut dire que les recherches de Chimie biologique n'ont véritablement pas de base solide ([1]).

J'espère que les faits qui vont suivre apporteront de nouvelles preuves en faveur de cette opinion.

A. — *Démonstration de la propriété glycogénique du foie pendant la vie et de la continuation de cette propriété pendant un certain temps après la mort.*

Dans l'état normal, lorsque le sang en circulation traverse incessamment le tissu de l'organe hépatique, nous savons qu'il s'y produit du sucre déversé incessamment dans la masse sanguine par les veines sus-hépatiques. Nous avons donné à ce sujet une démonstration assez complète pour ne pas y revenir ([2]); ce qu'il importe ici d'établir, c'est que la formation de cette matière sucrée ne s'éteint pas dans le foie au moment où la circulation et la

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII.
([2]) *Glycémie* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*).

vie cessent, mais qu'elle continue à se produire en dehors de l'influence sanguine et nerveuse dans un foie séparé du corps.

Premier procédé opératoire. — Sur un lapin en digestion, couché sur le dos et convenablement disposé, on pratiqua transversalement et à droite au-dessous du rebord des côtes une large incision qui ouvrit d'un seul coup la cavité abdominale, produisit une large éventration et mit le foie à nu. On saisit aussitôt cet organe en pinçant avec les doigts le pédicule formé par les veines sus-hépatiques, puis, d'un coup de bistouri, on sépara le foie dont on fit tomber une partie avec le sang qui l'accompagnait dans une capsule d'eau bouillante. Cette première partie de l'opération dura moins de quatre secondes, c'est-à-dire que le tissu hépatique fut instantanément saisi par l'eau bouillante. Le reste du foie fut placé dans une assiette et abandonné à la température ambiante du laboratoire.

La partie du foie saisie par l'eau bouillante, après avoir été instantanément divisée avec des ciseaux, fut broyée dans un mortier et soumise de nouveau à l'ébullition; il en résulta un liquide opalescent dans lequel on dosa le sucre ainsi qu'il sera expliqué plus loin.

Voici les résultats qu'on obtint à l'aide de ce procédé opératoire :

				Sucre.	
1°	Le foie saisi sur le vif et examiné immédiatement donne			gr 4,60	pour 1000
2°	»	après la mort, après $\frac{1}{4}$ d'heure		9,20	»
3°	»	»	après 24 heures.	32,40	»
4°	»	»	après 48 heures.	90,47	»

Les chiffres qui précèdent sont assez significatifs pour démontrer la formation du sucre dans le foie après la mort, puisque la proportion de 4 grammes pour 1000 qui existait pendant la vie a été plus que doublée après un quart d'heure et quadruplée après 24 heures, etc.

Deuxième procédé opératoire. — Le procédé opératoire précédent est très-imparfait; il exige une précipitation qui n'est pas du tout nécessaire, ainsi que nous le verrons; d'autre part, il ne permet pas de répéter l'épreuve sur différents lobes du foie à divers intervalles chez le même animal, ce qui constitue un contrôle expérimental très-précieux. C'est pourquoi j'ai institué le procédé opératoire suivant qui réunit tous ces avantages.

Sur un animal (chien ou lapin, chloroformé ou non), les pattes antérieures disposées de manière à soulever les côtes en élargissant la base du thorax, nous pratiquons une large incision à l'abdomen, sur la ligne blanche, au-dessous de l'appendice xyphoïde. Nous écartons les bords de la plaie à l'aide de deux érignes et nous saisissons aussitôt avec une pince de Museux un lobe de foie dont nous jetons immédiatement une partie dans une capsule d'eau bouillante, après avoir placé sur la base du lobe une pince à pression continue ou une ligature pour empêcher le sang de s'écouler. Toute cette opération peut ne pas durer plus de deux à trois secondes; mais ce qui importe, c'est de jeter le foie dans l'eau bouillante aussitôt qu'il est excisé, et pour ce temps de l'expérience une seconde suffit.

Le fragment de foie est maintenu à l'ébullition pendant cinq à dix minutes, divisé et trituré dans un mortier; puis la quantité de sucre qu'il renferme est dosée au moyen de la liqueur titrée de Fehling.

Pour procéder à ce dosage, il est nécessaire de connaître le poids du foie et la quantité d'eau dans laquelle il a été immergé. Pour arriver à cette connaissance, nous plaçons la capsule contenant environ 60 grammes d'eau bouillante dans une balance ordinaire, sur un petit support auquel arrive un bec de gaz qui entretient l'ébullition. Nous pesons exactement l'eau en ébullition et le foie au moment de son immersion, l'évaporation étant insignifiante pendant ce court espace de temps; on ramène ensuite par le

calcul le mélange à 20 grammes de foie pour 60 grammes d'eau, ce qui, en tenant compte des parties solides du tissu du foie, correspond en moyenne à 76 grammes de liquide total dont on aura à doser la teneur en sucre.

La décoction hépatique qu'on obtient ainsi est généralement rendue opaline par la présence du glycogène qui accompagne le sucre (1).

Lorsque l'opalescence de la liqueur empêche de procéder au dosage direct du sucre, on y parvient par la méthode indirecte suivante :

Méthode de dosage du sucre et du glycogène dans le foie. — On fait une décoction hépatique qui renferme à la fois le glycogène et le sucre hépatique. On divise cette liqueur en deux parties égales.

Dans une portion on ajoute de la potasse caustique et l'on porte à l'ébullition pendant quelques minutes pour détruire le sucre sans attaquer le glycogène (2). La liqueur jaunit, et, lorsque la teinte jaune n'augmente plus, la destruction du sucre est opérée. Alors on sature la potasse par de l'acide chlorhydrique et l'on ajoute en plus $\frac{1}{10}$ d'acide chlorhydrique pour transformer le glycogène en sucre. Pour cela on met le liquide additionné d'acide chlorhydrique dans un ballon et on le soumet à la température de 100 degrés dans un bain-marie d'eau bouillante. Le liquide devient presque immédiatement transparent et l'expérience a appris qu'après cinq à dix minutes la transformation du glycogène en glycose est complète.

---

(1) Si la décoction hépatique est colorée en jaune par les matières biliaires, on ajoute une très-faible quantité de charbon animal qui, dans ces conditions, décolore la liqueur sans lui enlever son opalescence ni précipiter sensiblement de sucre.

(2) On a dit que du glycogène pouvait être détruit par la potasse; mais ce n'est que dans le cas où l'on prolonge l'ébullition pendant un temps très-long (*Archives de Pflüger*). Mais ici, cette considération ne saurait intervenir à cause de la rapidité de l'opération.

La deuxième portion du liquide hépatique est additionnée directement d'un dixième d'acide chlorhydrique et l'on opère immédiatement la transformation du glycogène en sucre, qui s'ajoute à celui déjà existant dans la liqueur.

On fait ensuite le dosage comparatif des deux liquides qui sont devenus limpides. Tous deux sont également acides par l'acide chlorhydrique, il n'est pas nécessaire de les neutraliser. Il suffira d'ajouter un grand excès de potasse au liquide de Fehling et la liqueur acide, en tombant goutte à goutte, se trouvera saturée sans que cela gêne en rien la réaction.

Il est clair que le dosage des deux liquides donnera une richesse différente en sucre pour chacun d'eux. Le premier liquide sera moins riche que le second, et la différence en plus de ce dernier représentera le sucre qui était contenu dans le foie, tandis que le glycogène sera représenté par la quantité de sucre renfermée dans le premier liquide. Cette méthode est très-exacte, rapide, et elle a en outre l'avantage de permettre d'agir sur de très-petites quantités de foie.

On le voit, dans notre second mode opératoire, auquel nous donnons la préférence, on agit dans des conditions beaucoup plus normales. Au lieu d'éventrer largement l'animal, ce qui arrête ou trouble profondément la circulation abdominale, nous nous bornons à pratiquer sur lui, ainsi qu'il a été dit, une incision sur la ligne blanche au-dessous de l'appendice xyphoïde. Par l'écartement des lèvres de la plaie, dont on soulève les bords de façon à empêcher l'issue des viscères abdominaux, on voit à nu le foie dont la circulation reste régulière et dont la masse s'élève et s'abaisse en suivant les mouvements du diaphragme. Rien n'est plus facile alors que de prendre un lobe ou une partie d'un lobe de foie sans troubler la circulation dans le reste de l'organe. En une seconde, on peut

retrancher un morceau d'un lobe du foie, ou bien séparer le lobe par une ligature, en jeter une partie dans l'eau bouillante, tandis qu'on laisse le reste dans le ventre de l'animal, ou bien encore après avoir excisé le lobe, on l'abandonne au dehors de l'animal à la température du laboratoire pour l'examiner ultérieurement, etc.

Mais ce qu'il importe ici de bien établir tout d'abord, c'est que, dans ce procédé opératoire de vivisection, la fonction glycogénique du foie reste parfaitement régulière. Le tissu hépatique renferme pendant la vie une quantité normale de sucre que l'on constate immédiatement au début et qui reste la même tant que dure l'expérience. En séparant à différents intervalles au bout de cinq, dix, quinze, vingt, vingt-cinq minutes, etc., un fragment de foie, on y trouve toujours la même proportion de sucre. Ce n'est qu'au moment où la circulation vient à être arrêtée dans le tissu hépatique, soit par la compression de la base d'un lobe, soit par la séparation de l'organe, que l'accumulation de la matière sucrée commence à se produire ; ce qui n'a pas lieu tant que le lavage du foie par le sang reste régulier.

Les résultats des expériences suivantes mettront ces faits en pleine évidence. On verra que les résultats très-nombreux que nous avons obtenus marchent tous dans le même sens, sans aucune exception.

Première expérience. — Sur un lapin bien nourri et en pleine digestion, je mets le foie à découvert en faisant sur la ligne blanche une large incision dont on maintient les bords fortement relevés à l'aide d'érignes, afin d'empêcher l'issue des intestins. On voit les lobes du foie dont les mouvements d'abaissement et de soulèvement sont d'accord avec les contractions du diaphragme. La circulation continue dans le foie qu'on a ainsi sous les yeux.

Sur ce lapin j'ai, à l'aide d'une pince à pression continue, comprimé le lobe gauche du foie à sa base, puis aussitôt j'ai

retranché le bout de ce lobe que j'ai jeté dans l'eau bouillante, tandis que le reste du lobe restait attaché au foie, la circulation étant interrompue par la compression du lobe à sa base. Quant aux autres lobes du foie, comme je l'ai dit, la circulation y continuait librement.

On a fait cuire et traité le lobe du foie extrait immédiatement et l'on a procédé au dosage du sucre comme il a été dit précédemment, puis après cinq minutes on a pris la partie du lobe dans lequel la circulation avait été arrêtée; puis cinq minutes après on a pris un fragment d'un autre lobe dans lequel la circulation était restée libre, le ventre étant toujours resté ouvert, etc. Voici l'ensemble des résultats obtenus par ce mode opératoire dans une expérience faite sur un lapin bien nourri et pesant $2^{kg},200$.

	Sucre.	
1° Foie lobe A, enlevé immédiatement, décoction opaline, donne...............	$3^{gr},50$	pour 1000.
2° Foie lobe A', circulation interrompue depuis cinq minutes, décoction opaline, donne............................	8,00	»
3° Foie lobe B, dont la circulation continue; ventre ouvert depuis dix minutes, décoction opaline, donne.................	3,50	»
4° Foie lobe B, dont la circulation arrêtée depuis cinq minutes, donne..........	5,80	»
5° Lobe C, circulation libre, ventre ouvert depuis vingt minutes, décoction opaline, donne............................	3,50	»
5bis Sang qui s'écoule dans le ventre......	2,60	»
6° Foie après la mort, au bout de vingt-quatre heures, décoction moins opaline, donne............................	32,00	»
7° Foie après la mort, au bout de quarante-huit heures, décoction moins opaline, donne............................	40,80	»
8° Foie après la mort, au bout de soixante-douze heures, décoction de moins en moins opaline, donne...............	64,00	»

Il y a encore du glycogène et la proportion du sucre aurait sans doute augmenté encore.

Deuxième expérience. — Sur un autre lapin nourri avec des pommes de terre crues, on a répété l'expérience en mettant le foie à découvert à l'aide du même procédé que dans l'expérience précédente et l'on a obtenu des résultats tout à fait comparables. Seulement la quantité normale de sucre est beaucoup plus faible, mais l'ouverture du ventre ne l'a pas fait changer dans cette expérience plus que dans la première.

Voici le tableau des résultats obtenus :

	Sucre.	
	gr	
1° Foie lobe A, examiné immédiatement, décoction opaline, donne.............	0,80	pour 1000.
Foie lobe A', circulation interrompue depuis dix minutes, donne...............	6,40	»
2° Foie lobe B, circulation restée libre, ventre ouvert depuis quinze à seize minutes, décoction opaline, donne.......	0,80	»
3° L'animal est sacrifié ; foie après la mort, après sept heures, décoction opaline, donne...........................	16,00	»
4° Foie après vingt-quatre heures........	21,20	»

Troisième expérience. — Sur un chien vigoureux, à jeun, on découvre le foie par le procédé ordinaire, indiqué dans les expériences précédentes : l'animal est chloroformé, mais très-agité néanmoins ; cette agitation ne modifie pas les résultats.

	Sucre.	
	gr	
1° Foie lobe A, examiné immédiatement, liqueur opaline, donne..............	2,12	pour 1000.
Foie lobe A', circulation interrompue depuis dix minutes, liqueur opaline, donne....	7,00	»
2° Lobe B, circulation libre, ventre ouvert depuis quinze minutes (animal très-agité, mouvements violents), liquide opalin, donne...........................	1,70	»
Lobe B', une heure et demie après circulation arrêtée, donne.................	8,60	»

Quatrième expérience. — Sur un gros chien malade n'ayant pas mangé depuis plusieurs jours, on met le foie à nu comme précédemment, et l'on sépare successivement plusieurs parties du foie dont on examine la teneur en sucre :

	Sucre.
1° Morceau du lobe gauche du foie pris immédiatement	gr 1,60 pour 1000.
Partie du même lobe ; la circulation arrêtée depuis dix minutes	8,00 »
2° Vingt minutes après l'ouverture du ventre on prend un autre lobe du foie dans lequel la circulation avait continué librement	1,60 »

Là encore nous voyons que la durée de l'expérience n'a pas fait changer la quantité de sucre dans le foie quand la circulation restait libre, tandis que cette quantité a considérablement augmenté dans les parties dont la circulation avait été arrêtée.

Cinquième expérience. — Chien de race boule-dogue, ayant servi à d'autres expériences sur la glande sous-maxillaire et étant en digestion d'une soupe au lait. On ouvre l'abdomen pour examiner la teneur en sucre du foie.

	Sucre.
1° Foie normal, circulation libre, examiné immédiatement	gr 2,64 pour 1000.
Partie du même lobe liée depuis douze minutes	6,40 »
2° Lobe du foie normal, circulation libre, pris trois quarts d'heure après l'ouverture du ventre	2,58 »
Partie du même lobe liée depuis demi-heure.	10,00 »

Dans cette expérience, nous trouvons les mêmes résultats, à savoir que, dans les parties du foie dont la circulation était restée libre, le sucre n'avait pas augmenté aux

derniers moments de l'expérience qui avait duré trois quarts d'heure, tandis que dans les parties où la circulation avait été arrêtée elle était plus que doublée après douze minutes et plus que triplée après demi-heure.

Sixième expérience. — Chien en digestion ; on donne du chloroforme à l'animal, il s'agite beaucoup.

	Sucre.	
1° Foie, circulation normale, examen immédiat	gr 2,40	pour 1000.
Partie du même lobe, la circulation arrêtée depuis dix minutes,	5,60	»
2° Vingt minutes après l'ouverture du ventre autre lobe du foie, circulation libre	2,40	»
Circulation arrêtée pendant cinq minutes...	3,40	»
3° Demi-heure après l'ouverture du ventre, lobe du foie normal, agitation extrême de l'animal	2,38	»
Même état d'agitation de l'animal, circulation arrêtée incomplétement	3,80	»
4° L'animal s'agite de plus en plus ; il y a eu éventration et issue des intestins ; on prend à ce moment, une heure après l'ouverture du ventre, une partie du lobe du foie dont la circulation était libre ; on trouve	2,40	»
5° Quarante-huit heures après la mort de l'animal le foie donne une décoction claire	8,00	»

Cette expérience est instructive en ce qu'elle nous apprend que, malgré la plus vive agitation et même l'éventration, la proportion du sucre ne change pas dans le tissu du foie, pourvu que la circulation reste libre. C'est donc cette seule condition dont il faut se préoccuper dans ces sortes d'expériences et il est inutile de se hâter et d'agir avec une précipitation qui n'a pas d'objet et qui peut être nuisible si elle amène un arrêt, même très-court, de la circulation hépatique.

Septième expérience. — Lapin à jeun depuis deux jours. On ouvre le ventre, l'animal s'agite beaucoup. On tire avec une érigne double un lobe du foie, on en retranche un morceau qu'on jette immédiatement dans l'eau bouillante après avoir comprimé la base du lobe.

	Sucre.
1° Foie pris immédiatement, circulation libre, liquide légèrement opalin........	gr 1,20 pour 1000.
Même lobe, circulation arrêtée depuis dix minutes, liquide légèrement opalin.....	4,00 »
2° Autre lobe du foie, circulation arrêtée pendant vingt-cinq minutes...........	4,00 »
3° Demi-heure après l'ouverture du ventre on prend un lobe du foie dans lequel la circulation était restée libre. On voit de prime abord que la quantité de sucre a diminué et est moins forte que dans le n° 1; elle donne environ.............	0,80 »

Cette expérience est intéressante en ce qu'elle montre que chez un animal à jeun le glycogène est moins abondant que chez un animal bien nourri et en digestion. Après une demi-heure, le glycogène avait presque entièrement disparu du foie par le lavage sanguin incessant, c'est pourquoi la proportion de sucre s'est montrée inférieure à ce qu'elle était au début de l'expérience.

Huitième expérience. — Sur un très-gros chien de 25 à 30 kilogrammes déjà mutilé par des expériences antérieures, ayant eu un pneumogastrique coupé et étant en digestion de soupe, on introduit sous la peau 8 centigrammes de chlorhydrate de morphine. Quand l'animal est sous l'influence morphinique, on fait une incision sur la ligne blanche audessous de l'appendice xyphoïde; on attire avec une double érigne un lobe du foie dont on retranche une partie en faisant une ligature sur la base du lobe. Le tissu du foie

est dur et résistant, ce qui tient à la taille et à l'âge de l'animal sans doute.

	Sucre.
1° Foie normal, circulation libre (liquide opalin),	gr 1,60 pour 1000
partie liée du même lobe pendant vingt minutes (liquide peu opalin)..........	8,00 »
2° Trente-cinq minutes après l'ouverture du ventre, lobe normal, circulation libre (liqueur bien opaline)...	1,70 »

Cette expérience nous présente les mêmes résultats généraux que toutes les autres, à savoir que le sucre n'augmente pas réellement dans le foie tant que la circulation reste libre; mais, comparée à la précédente, elle est intéressante en ce qu'elle nous montre que le glycogène, à en juger par l'opalescence du liquide hépatique, n'a pas diminué après une demi-heure, tandis que chez le lapin à jeun la matière glycogène avait rapidement été détruite. Ici l'animal était en digestion et sous l'influence de la morphine; c'était peut-être encore une condition favorable.

Il y a donc chez les animaux un lavage constant du foie par la circulation, lavage qui détruit le glycogène plus ou moins rapidement; mais il faut montrer qu'il y a en outre des conditions dans lesquelles il se forme du glycogène plus qu'il ne s'en détruit. Ce sont ces conditions que nous rechercherons ultérieurement.

Neuvième expérience. — Un chien ayant été déjà mutilé par diverses expériences antérieures, ayant eu un nerf vague coupé dans la région du cou et étant en digestion de soupe au lait, on coupa la moelle épinière entre la septième vertèbre cervicale et la première vertèbre dorsale. La moelle n'est pas nettement coupée, car l'animal sent encore; néanmoins il est paralysé de tout le train postérieur, les respirations se ralentissent, l'animal se refroidit

et présente les symptômes ordinaires dus à la section de la moelle en cette région.

Trois ou quatre heures après la section de la moelle, l'animal étant déjà notablement refroidi, on ouvre le ventre sur la ligne blanche pour examiner la teneur en sucre du foie. On est frappé, à l'ouverture du ventre, de ce fait que le foie abaissé se présente de lui-même dans la plaie, tandis que, dans les conditions ordinaires, le foie, placé beaucoup plus haut, est caché sous la concavité du diaphragme. Le phénomène qu'on observe chez ce chien tient à ce que, la moelle étant coupée au-dessus des nerfs respiratoires du thorax, l'animal ne respire plus que par le diaphragme, dont l'abaissement exagéré refoule le foie dans la plaie abdominale. On prend successivement des parties de foie qu'on examine de la manière suivante, en dosant en même temps le sucre et le glycogène contenus dans le foie par la méthode que nous avons indiquée plus haut.

	Pour 1000.		
	Sucre.	Glycogène.	Sucre et glycogène.
	gr		
1° Foie normal	1,33	8,67	10,00
Même lobe après quinze minutes de ligature	4,44	5.56	10,00
2° Quarante minutes après l'ouverture du ventre, foie normal	1,23	6,77	8,00
Même lobe après quinze minutes de ligature	8,00	1,00	9,00

Nous voyons que dans cette expérience le glycogène avait diminué environ de 1 à 2 pour 1000 dans le foie dans l'espace de quarante minutes, en supposant qu'il ne s'en soit pas formé en même temps. Ce sont des expériences que nous reprendrons plus tard. Il nous suffit

de montrer pour le moment qu'elles peuvent être abordées par la méthode de recherches que nous suivons.

En résumé, toutes les expériences qui précèdent nous amènent aux conclusions suivantes :

1° *Le sucre existe normalement pendant la vie dans les tissus du foie et cette quantité normale n'augmente pas pendant la durée de l'expérience, tant que la circulation hépatique reste régulière.* — Il devient donc chimérique de se garer contre une influence cadavérique imaginaire et de chercher à saisir le sucre au vol pour ainsi dire. On peut donc agir sans précipitation et en n'ayant pas d'autre souci que d'éviter les troubles circulatoires et de conserver les autres conditions physico-chimiques de la glycogénèse normale.

2° *Le sucre continue à se former dans le foie après la mort.* — Quand on a lié un lobe du foie ou qu'on l'a excisé, ce qui revient au même (car dans les deux cas la circulation est arrêtée), nous avons vu la quantité de sucre augmenter rapidement dans le tissu hépatique. Cette accumulation de sucre dans le tissu du foie après la mort ne tient pas à une influence cadavérique qui amènerait une suractivité de la formation glycogénique. Il ne s'y accumule que la quantité de sucre que le lavage aurait entraînée si la circulation eût continué.

On pourrait donc évaluer la quantité de sucre qui est formée et qui sort du foie par celle qui s'accumule dans un lobe dont la circulation est interrompue. Nous examinerons ces questions ultérieurement ; mais nous citerons une seule expérience pour montrer que les choses se passent après la mort comme pendant la vie lorsque la circulation continue et que le lavage du foie n'est pas interrompu.

Dixième expérience. — Un lapin en digestion, ayant servi à diverses expériences sur la température des muscles, ayant été curarisé et ayant subi diverses mutilations, on

met à nu le foie par l'ouverture de l'abdomen, on saisit un lobe dont on analyse immédiatement une partie, l'autre restant avec circulation interrompue pendant sept minutes.

	gr
1° Foie normal donne....................	2,8 pour 1000
Foie ligaturé après sept minutes..........	5,2 »

L'animal étant mort, on dégage rapidement le tronc de la veine porte et l'on fait circuler dans le foie du sang défibriné de bœuf sous la pression de 10 centimètres de mercure. Le sang de bœuf est à la température ambiante d'environ 12 degrés. La pression est sans doute trop forte, car il y a coloration sanguine intense du foie dans certains points, etc. Après environ dix minutes de cette circulation artificielle, on prend un lobe de foie.

	Sucre
	gr
Le foie contient..........................	2,2 pour 1000
Le sang qui sort du foie par les veines sushépatiques contient......................	0,7 »
Vingt-quatre heures après, le foie analysé donne	1,07 »

Le sucre n'a donc pas augmenté dans le tissu du foie par la circulation artificielle; il a continué à rester dans une proportion normale, parce que le lavage du foie n'était pas interrompu.

Ainsi c'est la circulation qui règle la quantité de sucre dans le foie; si elle est très-active, elle peut verser dans le sang une plus forte proportion de matière sucrée, mais le tissu du foie n'en renferme pas davantage pour cela. C'est ainsi que, chez des lapins rendus diabétiques par la piqûre du quatrième ventricule, nous avons trouvé dans leur foie 3 à 4 pour 1000 de sucre, ce qui est à peu près la proportion normale. Mais, à mesure que le sang lave le foie et qu'il se reforme de nouvelles quantités de sucre, la matière glycogène se détruit et disparaît s'il ne s'en reforme pas en même temps.

Lorsqu'on a interrompu la circulation dans un lobe du foie ou qu'on a extirpé le foie du ventre, la matière glycogène continue à se transformer en sucre, mais il ne s'en forme plus; de sorte que la propriété glycogénique du foie, *post mortem*, est nécessairement liée à cette condition antérieure. Si le foie contient beaucoup de matière glycogène, sa propriété glycogénique continue longtemps et la proportion de sucre accumulée dans le foie peut être forte. Si la matière glycogène du foie est peu abondante, sa propriété glycogénique n'est que de courte durée et peut disparaître au bout de quelques instants.

Cette formation de sucre dans le foie est en outre liée intimement aux conditions physico-chimiques de température, d'humidité, etc. A zéro, elle n'a pas lieu; à une température plus élevée, vers 35 à 38 degrés, elle a son *summum* d'activité; au delà de 70 degrés, elle cesse complétement.

J'ai montré autrefois qu'en coupant la moelle épinière au bas de la région cervicale chez les lapins on les refroidit et l'on fait diminuer et même disparaître le sucre du sang et du foie, en conservant la matière glycogène. Ici l'influence de la section de la moelle se traduit par le refroidissement qu'elle produit; car, si l'on réchauffe le foie, on voit aussitôt la production du sucre reprendre avec activité.

3° Nous avons trouvé que pendant la vie la quantité normale de sucre dans le tissu du foie oscille environ entre 1 et 3 à 4 pour 1000, suivant les divers états physiologiques des animaux. Il existe en effet une foule de conditions physiologiques qui peuvent modifier l'activité de la fonction glycogénique du foie. Il est certain même que ces expériences doivent varier suivant beaucoup d'influences; mais ce ne sont pas des influences cadavériques, ce sont des influences purement physiologiques dans tous les cas.

Quant à la quantité de sucre qui se produit après la mort, nous l'avons dit, elle est en rapport avec la quantité

de glycogène qui existe dans le foie, avec le temps qui s'est écoulé depuis l'arrêt de la circulation, avec la température, etc. Nous reviendrons sur ces conditions à propos du mécanisme de la formation du sucre dans le foie.

Nous ferons seulement remarquer ici que les nombres représentant le sucre normal, que nous avons trouvés pendant la vie à l'aide de notre méthode opératoire, sont analogues à ceux constatés par d'autres physiologistes qui ont procédé autrement. M. Dalton, de New-York, et M. Panum, de Copenhague, ont excisé rapidement un morceau de foie chez un animal vivant qui se trouvait sacrifié par le fait même de l'opération. Notre méthode opératoire offre le grand avantage de pouvoir répéter plusieurs fois l'épreuve chez le même animal, et elle nous montre qu'il n'est pas nécessaire d'agir avec la précipitation qu'on avait crue nécessaire pour surprendre sur le vif la fonction glycogénique.

Voici les résultats obtenus par M. Dalton relativement au sucre normal du foie pendant la vie.

Sucre contenu dans le tissu du foie extrait instantanément de l'organisme. (Toutes les expériences ont été faites sur des chiens.)

Durée de l'opération.	Proportion de glycose pour 1000 de tissu de foie.
	gr
9 secondes	2,003
5 »	0,804
7 »	2,750
3 »	1,510
5 »	1,810
5 »	4,175
7 »	4,830
3 »	4,375
5 »	3,850
4 »	2,675 [1]

[1] DALTON, *De la formation du sucre dans le foie*, New-York, 1871.

M. Dalton a de plus dosé la quantité de sucre contenue dans le foie séparé du corps après un certain laps de temps. Voici le résultat de ces expériences :

PREMIER ANIMAL.	Glycose.	DEUXIÈME ANIMAL.	Glycose.	TROISIÈME ANIMAL.	Glycose.
Après 5^m...	1,810 p. 1000.	Après 5^m...	3,850 p. 1000.	Après 4^m...	2,675 p. 1000.
» 15^m...	6,792 »	»	..... »	» 1^h ...	11,358 »
» 1^h...	10,260 »	» 6^h...	11,458 »	» 4^h...	13,861 »
				» 12^h...	15,361 »

M. le professeur Panum, de Copenhague, a également mesuré cette accélération croissante de la formation du ucre dans le foie après la mort. Voici les résultats de ses expériences. Il a trouvé sur les lapins que le sucre s'était élevé en neuf minutes à une quantité quadruple et, après vingt-quatre minutes, à une quantité 12 fois plus grande qu'après deux minutes.

4° Comme dernière conclusion, nous devons ajouter que le foie est le seul organe du corps dans le tissu duquel il se produise du sucre après la mort; dans tous les autres organes ou tissus, le sucre, qui s'y était trouvé transporté par la circulation, s'y détruit au contraire rapidement; de sorte que nous retrouvons dans l'organisme, après la mort comme pendant la vie, les deux phases caractéristiques de la fonction glycogénique : formation du sucre dans le foie; destruction du sucre dans le sang et les autres tissus de l'organisme.

B. — *Interprétation de la glycogénie hépatique* post mortem.

Le fait de la formation *post mortem* du sucre dans le foie est si facile à vérifier que, lorsque je l'eus fait connaître, personne ne songea à le contester; seulement on lui donna une interprétation théorique qui mérite de nous arrêter quelques instants, afin d'en faire l'examen critique et de nous former un jugement sur sa véritable signification.

Il parut exorbitant à certains physiologistes d'admettre

que la propriété glycogénique du foie pût avoir lieu pendant la vie et en même temps continuer après la mort. Ils se révoltèrent à l'idée de cette prétendue confusion entre la vie et la mort et ils conclurent que, si la formation du sucre dans le foie a lieu après la mort, elle ne pouvait plus être considérée comme un phénomène vital, mais simplement comme un phénomène cadavérique.

Cependant, dans cette *théorie cadavérique*, comment comprendre la présence constante du sucre dans la séve des végétaux et le sang des animaux? Comment comprendre la formation du sucre dans la graine en germination et dans le foie en fonction pendant la vie? Il paraissait aussi difficile de nier ces résultats que de les ranger au nombre des phénomènes cadavériques. On se borna donc à les interpréter en se fondant sur des expériences inexactes et en ayant recours à des subtilités de certaines doctrines vitalistes dont nous devons examiner la valeur au point de vue de la critique expérimentale et de la Physiologie générale.

Les auteurs qui se sont faits les soutiens de la *théorie cadavérique* de la formation du sucre n'ont pu nier qu'il y ait constamment du sucre dans le sang; ils n'ont pu réussir non plus à trouver le tissu hépatique absolument exempt de sucre; seulement ils ont dit que, s'il en existait, c'est qu'ils n'avaient pas pu saisir le foie assez vivant et que le temps infiniment court de deux ou trois secondes et même moins qui s'écoule entre l'incision du foie et son immersion dans l'eau bouillante avait été la cause de l'apparition de la matière sucrée, qui n'aurait pas existé si l'on avait pu agir plus rapidement encore.

Nous savons maintenant qu'il n'en est rien, puisque le sucre n'augmente pas dans le tissu hépatique tant que la circulation continue à s'exercer librement et normalement.

Il serait d'ailleurs puéril de vouloir faire croire qu'un morceau de foie qu'on retranche immédiatement sur un animal vivant, ou que le sang qui s'écoule d'un vaisseau

sont du foie et du sang de cadavre; ils ont, au contraire, pendant un certain temps, toutes les propriétés du foie et du sang d'un animal vivant; nous ne chercherons donc pas, avec les vitalistes, à saisir une limite insaisissable entre la vie et la mort des tissus et des liquides organiques. Nous restons dans les faits qui établissent, ainsi que nous l'avons prouvé, que le sucre existe normalement dans le foie dans une proportion notable, qui s'accroît rapidement après la mort, dès que la circulation a cessé de se faire dans le tissu hépatique.

Toutes les expériences qu'on a cru pouvoir produire comme étant contradictoires à ces faits sont défectueuses et manquent absolument d'exactitude. Ces remarques peuvent s'appliquer aux expériences de MM. Pavy, Meissner, Ritter, Schiff, Lussana, etc. Ces auteurs ont évidemment été frappés par ce fait, surprenant au premier abord, de l'augmentation rapide du sucre hépatique. Ils ont vu un morceau de foie, pauvre en sucre au moment où il était pris sur l'animal vivant, s'enrichir considérablement de matière sucrée en quelques minutes. Alors ils ont supposé que ce sucre s'était produit par le fait de la séparation du foie de l'organisme sous l'influence d'une cause mortelle mystérieuse, par l'absence de l'influx nerveux ou par la production d'un ferment cadavérique.

Aussi ces expérimentateurs, préoccupés de leurs idées théoriques, n'ont-ils en rien précisé leur manière d'opérer. Ils ne disent pas les quantités relatives d'eau et de foie qu'ils ont employées; ils ne donnent jamais les proportions de sucre et se contentent de procédés de recherche qui ne permettent pas le plus souvent de reconnaître $\frac{1}{1000}$ de sucre dans le foie, et cela est absolument indispensable si l'on veut conclure avec exactitude.

M. Pavy [1] a trouvé du sucre dans le tissu du foie exa-

---

(1) *Researches on the nature and treatment of diabety.* Londres, 1862; 2e édition, 1868.

miné immédiatement sur l'animal vivant, mais, pour l'expliquer, il admet l'hypothèse qu'il n'a pas agi assez vite pour s'opposer à l'*action cadavérique*. M. Pavy n'a, d'ailleurs, jamais dosé le sucre et les quantités de foie employées dans ses expériences; il admet que le sucre se forme par l'influence d'un état cadavérique qui succède dans le foie instantanément à l'état vital. Il injecte de la potasse dans le foie ou plonge un morceau de foie dans l'eau glacée pour prouver que le sucre ne s'y fait plus. Le foie, dans ces conditions, est évidemment dans un état cadavérique et, à ce titre, le sucre devrait s'y produire. Ces résultats, on le voit, prouvent, contre la théorie de l'auteur, et démontrent que la formation du sucre dans le foie est liée à l'influence de conditions simplement physico-chimiques.

MM. Meissner et Jager ont encore exagéré les idées vitalistes de M. Pavy; ils admettent un état vital idéal, mystérieux et tellement indéterminé que la moindre influence, celle de l'expérience elle-même, peut le troubler et donner naissance à du sucre. Ces auteurs ont particulièrement insisté sur la rapidité de l'opération, qui, ainsi que nous le savons maintenant, n'a pas l'importance qu'on lui supposait.

M. Schiff [1] se défend de partager les idées vitalistes de M. Pavy, car, dit-il, j'admets que c'est la présence ou l'absence d'un ferment dans le foie qui produit ou non le sucre. Il soutient cependant que c'est la mort du sang qui produit ce ferment, qui va ensuite dans le foie transformer la matière glycogène en sucre. Les expériences de M. Schiff sur le sucre du foie manquent de précision; il se contente de dire, sans faire aucun dosage, qu'il a constaté la présence ou l'absence du sucre par tous les moyens chi-

---

[1] Schiff, *Nouvelles recherches sur la glycogénie animale* (*Journal de l'Anatomie et de la Physiologie* de Ch. Robin, 1866).

miques connus, ce qui est trop vague quand il s'agit d'expériences exactes. Quant à sa théorie sur la formation du ferment, elle n'est appuyée sur aucune preuve décisive. Nous aurons à revenir sur cette critique lorsque nous nous occuperons plus tard du mécanisme de la formation du sucre dans le foie.

M. Lussana ([1]) admet qu'il n'y a pas de sucre dans le foie lorsqu'il est saisi pendant la vie sur l'animal vivant. Il institue, pour le démontrer, des expériences qui sont loin d'être irréprochables au point de vue de la rigueur expérimentale. L'expérimentateur n'indique pas la quantité de foie et d'eau employée; il dit qu'il jette le foie dans un grand récipient d'eau bouillante, ce qui ferait supposer qu'il emploie beaucoup d'eau relativement à la quantité de foie; il ajoute qu'il fait bouillir pendant une heure, ce qui peut être un inconvénient quand la décoction hépatique est alcaline. M. Lussana emploie ensuite le charbon animal pour clarifier la décoction, et il dit qu'il en emploie une quantité suffisante pour obtenir un liquide parfaitement clair. Or, quand il s'agit de petites quantités de sucre ou de glycogène dans le foie, le charbon animal est un mauvais moyen, surtout quand on l'emploie en forte proportion. Il retient de la matière sucrée et le glycogène, et enlève précisément la matière dont on veut constater l'existence.

M. Lussana se livre ensuite, pour expliquer la présence de la matière glycogène dans le foie, à des hypothèses que nous n'examinerons pas, parce qu'elles sont dénuées de preuves et sont en désaccord avec nos connaissances anatomiques sur la structure du foie. M. Lussana admet que la matière glycogène est formée par les enveloppes des cellules du foie qui seraient formées par de la cellulose végétale.

([1]) *Sulla glucosuria e sulla glucogenesi epatica* (estr. dal vol. III del *Giornale di Scienze mediche*, 1875).

Aucun histologiste n'admettra jamais une pareille hypothèse.

En résumé, la théorie cadavérique de la formation du sucre dans le foie repose non-seulement sur une fausse interprétation des phénomènes, mais elle est appuyée sur une expérimentation défectueuse, ainsi que vient de nous le démontrer la critique des faits qu'on a allégués en sa faveur.

Si maintenant, après avoir fait la critique de ces faits, nous examinons au fond et en elle-même la théorie cadavérique de la formation du sucre dans le foie, nous reconnaîtrons facilement qu'elle est un reflet d'anciennes doctrines vitalistes qui ont considéré la vie comme une force distincte et séparée des forces physico-chimiques générales. Sans doute, je ne suis pas de ceux qui appliquent brutalement la Physique et la Chimie à l'explication des phénomènes de la vie. Je crois même avoir prouvé qu'il y a, sous ce rapport, dans les êtres vivants, des modalités d'activité phénoménales qui leur sont spéciales ([1]); mais j'ai insisté d'un autre côté pour montrer que, dans tous les cas, les fonctions vitales puisent les conditions de leurs manifestations dans les lois physico-chimiques de l'organisme, au lieu d'être incompatibles avec elles. C'est donc avec étonnement qu'on voit renaître de nos jours ce vitalisme suranné qui oppose encore aux forces physico-chimiques des forces vitales imaginaires et qui nous représente la *vie* et la *mort* comme deux puissances occultes et ennemies se disputant le corps dans une lutte incessante. La vie et la mort ne sont pas des forces réelles se substituant l'une à l'autre, elles représentent des entités de notre esprit que nous ne pouvons ni saisir ni séparer. Il n'y a pas à les faire intervenir dans l'explication des phénomènes de l'être animé, ce sont là des doctrines vitalistes d'un autre âge. La cause

---

([1]) *Voir* mon *Rapport sur les progrès de la Physiologie générale*; 1867.

première de la vie nous échappe et nous échappera comme la cause première de toute chose; mais la connaissance du mécanisme des phénomènes vitaux et leur explication appartiennent à la Science. La Physiologie depuis longtemps nous a appris comment nous devons les comprendre. J'aurai sans doute l'occasion de traiter plus tard ces questions importantes; pour le moment je veux établir seulement que la machine vivante organisée n'est point animée, comme on a pu le croire, par un principe, par une force vitale pouvant être localisée dans un siége spécial, d'où elle rayonne et fait agir chaque partie du corps. L'analyse physiologique des manifestations fonctionnelles de l'être vivant démontre au contraire que la vie est partout, incarnée dans les propriétés spéciales de chaque organe, de chaque tissu, de chaque élément de tissu.

Il y a en réalité deux choses à considérer dans l'organisme vivant: 1° les *propriétés* physiologiques ou physico-chimiques inhérentes à chaque tissu; 2° les *fonctions* ou manifestations vitales exigeant l'activité d'un certain nombre de ces propriétés reliées entre elles par un consensus harmonique.

La cause qui détruit un rouage organique important produit la mort, en ce sens qu'elle *fait cesser ces fonctions* en brisant le mécanisme qui coordonne les propriétés des organismes dans leur jeu fonctionnel réciproque; mais les organes et les tissus restent encore longtemps doués des propriétés de la vie. Une blessure profonde du cœur, du poumon par exemple, fait cesser la vie, parce que la lésion a détruit les fonctions circulatoire et respiratoire nécessaires à l'entretien du mécanisme vital de l'organisme; mais cette cessation de la vie de l'organisme total, qui a été instantanée, a fait disparaître la fonction, mais elle ne saurait pour cela détruire subitement les propriétés physiologiques qui sont inhérentes aux tissus et aux liquides organisés. Pendant un certain temps encore, quoique le

corps soit devenu immobile et que les fonctions sensorielles et motrices aient cessé d'exister, les muscles, les nerfs n'en conservent pas moins leurs propriétés physiologiques ; les muscles se contractent sous l'influence des nerfs et continuent à respirer, à absorber de l'oxygène et à rendre de l'acide carbonique. Le sang garde encore longtemps après que les fonctions de la circulation et de la respiration ont cesser d'exister ses propriétés respiratoires et vivifiantes ; de même les sucs gastriques, intestinaux exercent leurs propriétés digestives, les glandes continuent à former les principes caractéristiques de leur sécrétion, etc. Dira-t-on alors que toutes ces propriétés physiologiques inhérentes aux tissus et aux liquides que l'on constate après la cessation des fonctions sont des propriétés cadavériques survenues sous l'influence de la mort et qu'elles n'existaient pas pendant la vie? Une semblable distinction serait évidemment fausse et absurde. Le foie, comme tous les autres tissus, continue à faire après la mort ce qu'il faisait pendant la vie. Pour lui pas plus que pour les autres tissus ce n'est un phénomène cadavérique ; sa propriété glycogénique représente au contraire l'activité vitale du tissu qui persiste et ne s'éteint qu'un certain temps après la mort, lorsque la constitution physico-chimique de la matière organisée s'altère.

En réalité, la force vitale ou l'état cadavérique n'ont rien à faire pour nous expliquer la formation du sucre. Il n'y a que des conditions physico-chimiques à considérer, et ces conditions agissent identiquement pendant la vie et après la mort. Pendant la vie, le sucre qui se forme dans le foie reste en faible proportion, parce qu'il est incessamment emporté par le sang qui circule dans l'organe ; après la mort, au contraire, le sucre augmente et s'accumule dans le tissu hépatique, parce que le sang ne lave plus le foie. Pendant la vie comme après la mort, la propriété glycogénique exige une certaine température pour se

manifester. Chez les animaux hibernants engourdis ou chez les animaux à sang chaud refroidis par la section de la moelle épinière, comme je l'ai observé il y a longtemps, la formation du sucre s'atténue ou cesse dans le foie pour se réveiller et reparaître quand la température devient plus élevée. Si l'on sépare le foie d'un animal récemment mort et qu'on refroidisse par une circulation artificielle un de ses lobes, tandis qu'on maintient l'autre à une douce chaleur, on verra la glycogénèse marcher rapidement dans le lobe réchauffé et s'amoindrir et disparaître dans le lobe refroidi, pour réapparaître si l'on vient à renverser les conditions de température. On n'oserait certainement pas conclure que dans ce cas il y a un lobe hépatique qui soit plus vivant ou plus cadavérique que l'autre. On voit les conséquences étranges auxquelles nous serions conduits par cette théorie, qui ne supporte pas l'examen critique et ne doit pas nous arrêter plus longtemps.

La continuation de la propriété glycogénique du foie n'a donc rien qui doive nous surprendre ; c'est le contraire seul qui eût pu nous étonner, puisqu'il s'agit là d'un phénomène physiologique général qui appartient à tous les tissus du corps sans exception.

En résumé, de toutes les considérations qui précèdent nous tirerons les conclusions suivantes :

1° La propriété glycogénique est inhérente au tissu du foie comme toutes les autres propriétés sont inhérentes à leurs tissus respectifs ;

2° Cette propriété glycogénique se manifeste pendant la vie et un certain temps après la mort, comme cela a lieu pour toutes les autres propriétés de tissu.

3° La cessation de la vie totale de l'organisme fait disparaître la fonction de l'appareil hépatique comme toutes les fonctions des autres appareils de l'organisme, mais elle laisse persister la propriété glycogénique qui

n'est, comme toutes les autres propriétés des tissus, que le résultat d'une nutrition antérieure ([1]).

4° La propriété glycogénique animale se présente à notre étude dans des conditions physiologiques et physico-chimiques identiques à celles de toutes les autres propriétés des tissus de l'organisme vivant; d'où il résulte que nous pourrons étudier la *glycogénèse* post mortem *artificielle* comme nous étudierons les *digestions* post mortem *artificielles,* les *sécrétions* post mortem *artificielles,* et la *contraction musculaire* post mortem *artificielle* sur les organes d'un animal récemment mort.

Nous n'aurons donc à introduire dans ces études l'influence d'aucune force *vitale* ni *cadavérique,* mais seulement l'examen attentif des conditions physiologiques et physico-chimiques particulières au tissu hépatique. Ce sera l'objet d'un prochain travail.

DÉVELOPPEMENT COMPARATIF DE L'ASPERGILLUS GLAUCUS ET DE L'ASPERGILLUS NIGER

DANS UN MILIEU ARTIFICIEL;

PAR M. GAYON.

M. Pasteur a montré depuis longtemps que les organismes les plus simples, tels que la levûre de bière, les

---

([1]) La nutrition cesse dans tous les tissus au moment de la mort, de sorte qu'ils ne peuvent manifester leurs propriétés *post mortem* qu'en détruisant les matériaux antérieurement accumulés. Le tissu hépatique continue à faire du sucre pendant un temps proportionnel à la quantité de matière glycogène antérieurement formée, mais il n'en forme plus. Ces remarques s'appliquent à tous les tissus glandulaires, musculaires, etc. J'aurai occasion de traiter avec détail ces questions quand je m'occuperai du mécanisme intime de la formation du sucre dans le foie.

bactéries, les vibrions et même des êtres plus complexes, les *Mucédinées* par exemple, peuvent vivre dans des milieux exclusivement composés de substances chimiques définies.

M. J. Raulin a étendu ces recherches en déterminant le milieu artificiel *complet* où vit l'*Aspergillus niger*. Il a trouvé que cette moisissure atteint son développement maximum dans le milieu suivant (1) :

Eau	1500
Sucre candi	70
Acide tartrique	4
Azotate d'ammoniaque	4
Phosphate d'ammoniaque	0,60
Carbonate de potasse	0,60
Carbonate de magnésie	0,60
Sulfate d'ammoniaque	0,25
Sulfate de zinc	0,07
Sulfate de fer	0,07
Silicate de potasse	0,07

En semant sur la liqueur précédente quelques spores d'*Aspergillus niger*, M. J. Raulin a obtenu en six jours, à la température de 35 degrés et dans un air humide, 25 grammes de moisissure à l'état sec. C'est à très-peu près le rendement théorique maximum que peut donner la même quantité de matières nutritives.

Comme il y aurait un très-grand intérêt à connaître le milieu artificiel approprié à la vie de chaque plante, j'ai cherché d'abord si le milieu bien défini de M. J. Raulin conviendrait également à deux moisissures d'espèces très-voisines : l'*Aspergillus glaucus* et l'*Aspergillus niger*.

Les résultats que je rapporte ici ont été obtenus à la température de 25 degrés.

(1) RAULIN, *Études chimiques sur la végétation*, p. 115 ; 1870.

Dans des expériences de ce genre, il importe d'opérer toujours avec des espèces bien isolées; aussi les liqueurs ont-elles été chauffées à 100 degrés après leur préparation, les vases passés dans l'eau bouillante au moment de leur emploi, chaque moisissure enfin débarrassée de toutes productions étrangères par des cultures successives sur des liquides purifiés et maintenus au contact de l'air pur.

Les vases que j'ai employés sont des cuvettes de photographe, en porcelaine, pouvant contenir aisément 500 centimètres cubes de liquide. Après l'ensemencement des spores, elles étaient recouvertes d'une lame de verre reposant sur deux baguettes de verre, et le tout était mis dans une étuve à la température constante de 25 degrés. Les lames de verre empêchaient une évaporation trop rapide, sans priver les plantes de l'air nécessaire à leur développement.

Dans ces conditions, l'*Aspergillus glaucus* se développe avec beaucoup plus d'intensité que l'*Aspergillus niger*. Ainsi, par exemple, les poids de récoltes obtenues au bout de cinq jours ont été, après dessiccation à 100 degrés :

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Avec l'*Aspergillus glaucus* . .	7,5	10,0	14,5
Avec l'*Aspergillus niger*	3,0	3,0	3,6
Rapports de ces poids . . .	2,5	3,3	4,0

Dans la dernière expérience, le poids de plante s'est notablement accru, soit parce que les spores ensemencées étaient plus jeunes, soit parce que l'humidité de l'étuve était augmentée par l'évaporation d'un mince filet d'eau qui coulait constamment à la partie inférieure.

L'aspect des moisissures pendant leur végétation peut faire prévoir les différences précédentes. En effet, la couche mycélienne de l'*Aspergillus glaucus* est compacte et dure; elle est bientôt arrêtée dans son extension par les bords de la cuvette, et obligée de se mamelonner, pendant qu'elle

se recouvre de fructifications abondantes. Au contraire, la couche mycélienne de l'*Aspergillus niger* est gélatineuse et molle; elle présente quelques plages sans sporanges et quelques sporanges sans couleur. En un mot, ces caractères indiquent une végétation facile de l'*Aspergillus glaucus* et pénible de l'*Aspergillus niger*. M. J. Raulin a montré d'ailleurs que cette dernière moisissure n'atteint son maximum d'accroissement qu'à la température de 35 degrés.

Les liquides sous-jacents éprouvent des modifications correspondantes. J'ai étudié particulièrement les variations de l'acidité et du sucre. Voici des exemples :

1° *Variation de l'acidité.* — L'acidité a été déterminée chaque jour avec de l'eau de chaux sur 10 centimètres cubes de liqueur. Ce sont des centimètres cubes d'eau de chaux qui sont dans le tableau suivant :

	Aspergillus glaucus.	Aspergillus niger.
	cc	cc
16 janvier	6	6
17 »	6	6
18 »	8,2	8,0
19 »	2,7	12,2
20 »	2,0	15,2
21 »	1,7	19,5
Volume initial du liquide.	500	500
Volume final du liquide..	264	310

D'après cela, l'acidité peut se représenter par les volumes d'eau de chaux suivants :

Aspergillus glaucus.			Aspergillus niger.
	cc		cc
Acidité totale avant	300	....	300
Acidité totale après	45	....	604
Acidité *disparue*..	255	Acidité *apparue*.	304

2° *Variation du sucre.* — Le sucre a été déterminé avec 5 centimètres cubes de la liqueur de Fehling sur le liquide étendu de dix fois son volume d'eau distillée. Ce sont les

volumes de la liqueur étendue qui sont dans le tableau ci-dessous :

	Aspergillus glaucus	Aspergillus niger.
	cc	cc
20 janvier.............	7	7
21 »	6,2	6,6
22 »	5,6	6,3
23 »	7,3	7,0
24 »	12,3	7,2
25 »	19,0	7,4
Volume initial du liquide.	500	500
Volume final du liquide..	253	370

D'après cela, on peut représenter le sucre total par le volume de liqueur cupropotassique capable de le détruire, ce qui donne :

	Aspergillus glaucus.	Aspergillus niger.
	cc	cc
Sucre total avant	3571	3571
Sucre total après.......	666	2500
Sucre disparu.........	2905	1071

Ainsi, pendant la végétation de l'*Aspergillus glaucus,* le sucre et l'acide tartrique disparaissent en grande quantité; au contraire, pendant la végétation de l'*Aspergillus niger,* le sucre disparaît en petite quantité, et il se forme des acides nouveaux, dont la quantité égale, dans mes expériences, celle qui existait déjà dans la liqueur.

Dans un autre travail, je ferai connaître la nature de ces acides, et j'étudierai le développement comparatif des moisissures précédentes à la température de 35 degrés, c'est-à-dire dans les conditions normales où l'*Aspergillus niger* atteint, d'après M. J. Raulin, son développement maximum.

SUR QUELQUES COMBINAISONS NOUVELLES DE L'ACIDE SULFOCYANIQUE;

PAR M. PIERRE MIQUEL.

INTRODUCTION.

L'histoire des composés dérivés de l'acide sulfocyanique est déjà très-riche de données intéressantes. Les faits nouveaux consignés dans ce travail viennent ajouter quelques pages de plus à un Chapitre de la Chimie, trop étendu pour qu'il me soit possible de le résumer. Je me contenterai donc d'exposer les expériences dirigées dans cette voie, les résultats obtenus et leurs liens les plus immédiats avec les faits déjà établis.

Le présent travail est divisé en deux Parties :

L'une d'elles est consacrée à la description d'une nouvelle classe d'éthers sulfocyaniques se rapprochant beaucoup par leur constitution des éthers de MM. Cahours et Hofmann.

Cette Partie est elle-même divisée en trois Chapitres :

Le premier est affecté à l'étude des sulfocyanates et des sulfocarbimides à radicaux acides.

Le second traite de l'action de l'ammoniaque et des amines primaires sur ces premiers composés.

Enfin le troisième est réservé à la description des combinaisons que forment ces mêmes corps, quand on les soumet à l'action directe des alcools et des phénols mono-atomiques.

Cette division a l'avantage de réunir dans un même groupe les composés pourvus d'une constitution semblable et de fonctions chimiques analogues.

Dans la seconde Partie j'étudie quelques composés nouveaux résultant de l'action des chlorures des métalloïdes sur les sulfocyanates métalliques.

PREMIÈRE PARTIE.

SULFOCYANATES A RADICAUX ACIDES.

Les premiers éthers sulfocyaniques furent préparés en 1846 par M. Cahours [1], qui les obtint en distillant le sulfocyanate de potassium avec les sels alcalins des éthers sulfuriques acides. Hofmann [2] décrivit quatorze ans plus tard les isomères de ces éthers, les huiles de moutarde, aujourd'hui nommées *sulfocarbimides alcooliques* ou *phénoliques*. Les travaux d'Hofmann avaient été précédés de la découverte des éthers cyaniques [3] et l'on sait tout le parti qu'en sut tirer l'illustre savant qui la fit. M. Cloëz [4] vint à son tour combler une lacune importante : il nous apprit à préparer les vrais éthers cyaniques, qui sont à ceux de M. Wurtz ce que les éthers de M. Cahours sont aux huiles de moutarde. Il est peu de sujets qui aient été à la fois explorés par de si habiles chimistes : aussi semble-t-il épuisé.

Parallèlement aux éthers sulfocyaniques, on peut placer les éthers sulfocyaniques à radicaux d'acides. Depuis longtemps leur préparation avait été l'objet de recherches infructueuses de la part d'un certain nombre de chimistes allemands.

---

(1) Cahours, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVIII, p. 264.

(2) Hofmann, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 200.

(3) Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 43.

(4) Cloez, *Thèses de la Faculté des Sciences de Paris*, août 1866.

Limpricht étudia le premier l'action des chlorures des radicaux acides sur le sulfocyanate de potassium, mais il abandonna ses travaux devant l'impossibilité où il était de modérer la violence des réactions; il faut le dire aussi, il se contenta d'opérer sur les sulfocyanates alcalins, comme l'ont fait après lui tous ceux qui se sont occupés de cette question. Quadrat [1] décrivit, sous le nom de *sulfocyanate de benzoyle*, un composé qui n'en avait ni les propriétés, ni la composition. Nencki et Leppert [2], dans le but d'isoler le sulfocyanate d'acétyle, firent réagir l'anhydride acétique sur le sulfocyanate d'ammonium; mais ils n'obtinrent dans cette expérience que de l'acide acétylpersulfocyanique, de l'acide cyanhydrique, de l'oxysulfure de carbone et de l'acétamide. Lœssner [3], reprenant dans des conditions différentes les essais de Limpricht, parvint à préparer une combinaison de la benzoylsulfocarbimide avec l'alcool éthylique, sans qu'il pût toutefois isoler le corps qui faisait l'objet de ses recherches. Rathke et Schœfer [4] obtinrent, en traitant en vase clos à 140 degrés l'acide amidobenzoïque par le chlorure de sulfocarbonyle, un composé amorphe, auquel ils donnèrent le nom d'*huile de moutarde benzoïque* et qui n'est, suivant toute pro-

---

(1) QUADRAT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 17. C'était en ajoutant à de l'hydrure de benzoyle de l'ammoniaque aqueuse et du sulfure de carbone que ce chimiste obtenait une substance cristallisée C^8H^8AzS, à laquelle le nom de *sulfocyanate de benzoyle* semble avoir été donné au hasard; de l'aveu de l'auteur, ce corps est dépourvu d'oxygène, ce qui me dispense d'entrer dans de plus longs détails. J'ajouterai cependant que le Mémoire de M. Quadrat a été vivement critiqué par Laurent (*Comptes rendus des travaux de Chimie*, p. 86; 1850) et que Gerhardt, dans son *Traité de Chimie organique*, t. III, p. 202, y relève des erreurs matérielles propres à infirmer ce que ce travail peut contenir de vraisemblable.

(2) NENCKI et LEPPERT, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 902.

(3) LOESSNER, *Journ. f. pr. Chem.*, 2e série, t. X, p. 235.

(4) RATHKE et SCHOEFER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIX, p. 101.

babilité, qu'un polymère élevé de la salicylsulfocarbimide.

Enfin M. Schützenberger [1], dans une classe de composés fort voisine de celle qui nous occupe, put préparer le cyanate d'acétyle, ou plutôt l'acétylcarbimide, car ses dédoublements le rapprochent des éthers de M. Wurtz et l'éloignent des vrais éthers cyaniques. Le mode de préparation qu'il en publia paraît général et doit pouvoir s'appliquer, dans des conditions convenables, à l'obtention de tous les cyanates et sulfocyanates des radicaux acides. C'est sur ces données que je repris l'étude des réactions abandonnées par Limpricht, Lœssner, Nencki et Leppert, en substituant aux sulfocyanates alcalins les sulfocyanates métalliques insolubles, notamment le sulfocyanate de plomb; il m'a été alors possible d'obtenir sans de trop grandes difficultés les éthers sulfocyaniques des principaux radicaux acides. Pour rendre aussi complètes qu'il était en mon pouvoir les recherches sur ces nouveaux composés, j'ai cru devoir en emprunter plusieurs exemples aux séries les mieux étudiées de la Chimie organique.

Dans la série grasse j'ai préparé les sulfocyanates d'acétyle et de butyryle, dans la série aromatique les isosulfocyanates de benzoyle et de salicyle.

Observations générales sur les éthers sulfocyaniques à radicaux acides.

De même que les éthers sulfocyaniques à radicaux d'alcools, les éthers sulfocyaniques à radicaux acides peuvent être divisés :

1° *En vrais sulfocyanates,*
2° *En sulfocarbimides.*

---

(1) SCHUTZENBERGER, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LII, p. 359. — *Thèses de la Faculté des Sciences de Paris,* n° 249; 1863.

La plupart des réactions générales établies par W. Hofmann pour distinguer les huiles de moutarde des éthers de M. Cahours subsistent ici avec la même rigueur.

Je dois dire cependant que les vrais sulfocyanates à radicaux acides possèdent des propriétés et des modes de décomposition qui semblent les éloigner des vrais sulfocyanates alcooliques. S'ils en ont la constitution, ils sont loin d'en avoir la stabilité; au lieu de résister comme eux à l'action de l'eau surchauffée à 200 degrés, cet agent les décompose à la température ordinaire, et tandis que, sous les influences les plus puissantes, les éthers de M. Cahours ne peuvent se scinder en acide sulfocyanique et alcool, les sulfocyanates à radicaux d'acides sont remarquables par la facilité avec laquelle ils se saponifient sous l'action de l'eau et des alcalis :

$$\left.\begin{matrix} CAz \\ RO' \end{matrix}\right\} S + H^2O = \left.\begin{matrix} CAz \\ H \end{matrix}\right\} S + RO'OH\text{ (1)},$$

$$\left.\begin{matrix} CAz \\ RO' \end{matrix}\right\} S + 2KOH = \left.\begin{matrix} CAz \\ K \end{matrix}\right\} S + RO'OK + H^2O.$$

Ces dédoublements s'effectuent avec tant de netteté, ils mettent si bien en évidence la constitution de ces éthers, qu'il m'a paru superflu de recourir à d'autres caractères. Il est bien entendu que ces composés répondent négativement aux réactions de leurs isomères les sulfocarbimides oxygénées, mais je dois déjà faire à ce sujet des réserves dont je justifierai plus loin la nécessité.

A bien considérer, les différences qui paraissent exister entre les sulfocyanates à radicaux d'acides et ceux à radicaux d'alcools ne sont que superficielles; elles semblent

(1) Je représente par RO' un radical acide mono-atomique et par R' un radical alcoolique ou phénolique de même atomicité.

plutôt tenir à la nature du radical substitué qu'à toute autre cause.

Les sulfocarbimides oxygénées sont également peu stables; l'eau les décompose à froid à la manière des huiles de moutarde, en donnant de l'oxysulfure de carbone et des amides primaires :

$$\left.\begin{matrix}CS\\RO'\end{matrix}\right\}Az + H^2O = \left.\begin{matrix}RO'\\H^2\end{matrix}\right\}Az + CSO.$$

Les solutions aqueuses de potasse et de soude provoquent une décomposition complexe; on retrouve dans la liqueur un sel alcalin du radical acide, mais pas de sulfocyanate.

L'ammoniaque gazeuse ou aqueuse transforme ces composés en sulfo-urées mono-substituées à radicaux d'acides.

$$\left.\begin{matrix}CS\\RO'\end{matrix}\right\}Az + AzH^3 = CS\left\{\begin{matrix}AzH,RO'\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Les amines primaires les convertissent à froid et instantanément en sulfo-urées disubstituées :

$$\left.\begin{matrix}CS\\RO'\end{matrix}\right\}Az + Az\left\{\begin{matrix}H^2\\R'\end{matrix}\right. = CS\left\{\begin{matrix}AzH,RO'\\AzH,R'\end{matrix}\right.$$

Enfin les alcools gras et les phénols s'unissent aussi à ces sulfocarbimides pour donner naissance à des éthers d'acides sulfocarbamiques substitués :

$$\left.\begin{matrix}CS\\R'O\end{matrix}\right\}Az + R'OH = CS\left\{\begin{matrix}AzH,RO'\\O,R'\end{matrix}\right.$$

On remarque une analogie frappante entre ces réactions et celles qui caractérisent les éthers alcooliques de la sulfocarbimide. En général, ces combinaisons s'accomplissent dans des conditions physiques différentes : elles ont lieu à la température ordinaire, souvent avec une extrême violence.

CHAPITRE PREMIER.

SULFOCYANATE D'ACÉTYLE.

On prépare ce sulfocyanate en introduisant peu à peu, dans un ballon renfermant 78 parties de chlorure d'acétyle pur, 161 parties de sulfocyanate de plomb sec et pulvérisé. La réaction ne se déclare pas à froid, mais il suffit de porter le tout à 55 degrés pour qu'elle commence et s'achève en quelques minutes. On retire alors par distillation au bain d'huile la portion liquide qui surnage le chlorure de plomb. Dans les opérations bien réussies, tout le chlorure d'acétyle disparaît et le liquide qui passe entre 130 et 135 degrés est du sulfocyanate d'acétyle presque pur.

Souvent, et dans des circonstances qu'il m'est encore difficile de déterminer, le chlorure d'acétyle agit moins nettement sur le sulfocyanate de plomb, la masse se colore fortement et donne à la distillation un produit chargé de chlorure d'acide. Ce phénomène est d'autant plus singulier qu'il se produit dans les conditions où les mêmes substances donnent des rendements théoriques. J'ai lieu de croire que les causes qui entravent quelquefois cette double décomposition, tiennent à la présence d'un élément perturbateur dont la nature m'échappe.

Quoi qu'il en soit, quand au commencement de la réaction la masse rougit par endroits isolés au lieu de présenter une teinte jaune uniforme, on peut être certain de l'insuccès de l'opération. Il faut donc agir sur peu de matière à la fois, recommencer souvent, afin de multiplier les chances de réussite.

Le chlorure d'acétyle agit à la température ordinaire sur le sulfocyanate de mercure. Cette substitution au sel de plomb aurait de grands avantages si l'on pouvait retirer par distillation le sulfocyanate formé; mais, au delà de 100 degrés, la masse noircit et le chlorure mercurique dé-

truit complétement le sulfocyanate d'acétyle, en donnant un abondant dégagement de cyanogène, du soufre, du sulfure de mercure et en régénérant du chlorure d'acétyle, ce qui peut se traduire par l'équation

$$2\left(\begin{matrix}CAz\\ C^2H^3O\end{matrix}\Big\}S\right) + HgCl^2 = HgS + 2\,C^2H^3OCl + 2\,CAz + S,$$

dont je ne puis garantir cependant la parfaite exactitude, car le cyanogène dégagé renferme toujours des vapeurs de sulfure de carbone.

On pourrait également employer, pour préparer le corps dont il est question, le sulfocyanate d'argent, mais ce sel est volumineux et n'offre aucun avantage pratique.

Les sulfocyanates alcalins ne fournissent pas traces de produit; le chlorure d'acétyle pur les attaque violemment : si on le dilue dans de faibles quantités d'éther anhydre, il ne les attaque plus, même après une ébullition de douze heures.

Le sulfocyanate d'acétyle est un liquide légèrement coloré en jaune, très-réfringent, d'une odeur extrêmement piquante, qui rend son maniement fort pénible même à des températures inférieures à zéro. Ses vapeurs attaquent les yeux et provoquent un vif larmoiement. Sa densité, prise à 16 degrés, a été trouvée égale à 1,151. Son point d'ébullition sous la pression normale est situé entre 132 et 133 degrés. Il distille en laissant toujours un résidu charbonneux, ce qui a mis obstacle à la prise de sa densité de vapeur. Il se dissout en toute proportion dans l'éther et le sulfure de carbone; l'alcool le décompose en le dissolvant; l'eau ne le dissout pas, mais le détruit lentement à la température ordinaire ([1]).

([1]) La rapidité avec laquelle le sulfocyanate d'acétyle se décompose dépend de la quantité d'eau ajoutée.

(Voir ci-contre la suite de la note.)

Soumis à l'analyse, il a fourni les chiffres suivants :

I.	*a.*	Matière	0gr,269
		Eau	0gr,097
		Acide carbonique.......	0gr,350
	b.	Matière employée......	0gr,376
		Azote.................	41cc,6
		Pression.......... ...	760mm
		Température	10°
	c.	Matière employée......	0gr,261
		Sulfate de baryum.. ...	0gr,608
II.	*a.*	Matière employée.......	0gr,234
		Eau	0gr,069
		Acide carbonique......	0gr,306

ce qui fait en centièmes :

	Expériences. I.	II.	C^4H^3AzSO.
C...........	35,48	35,60	35,65
H...........	3,17	3,24	2,97
Az..........	13,27	»	13,86
S...........	31,98	»	31,68
O	»	»	15,84
			100,00

nombres qui conduisent à la formule brute C^4H^3AzSO, que l'on peut exprimer ainsi :

$$\left.\begin{matrix} CAz \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} S$$

Si cette quantité est faible, la décomposition marche rapidement et devient complète au bout de douze heures environ.

Si elle est considérable, le sulfocyanate d'acétyle se détruit beaucoup plus lentement.

Ce fait s'explique par la mise en liberté de l'acide acétique, qui agit à son tour avec d'autant plus d'énergie qu'il se trouve en solution plus concentrée.

en supposant que le groupe acétyle a remplacé l'hydrogène basique de l'acide sulfocyanique. Ce corps se comporte, en effet, comme un vrai sulfocyanate, et si la nature de ses éléments ne le plaçaient pas au sein de la Chimie organique, on pourrait le ranger à côté du sulfocyanate de silicium, dont il possède les caractères chimiques les plus généraux. Comme ce dernier, il se décompose au contact de l'air humide, tache le papier, la peau en rouge et s'hydrate en donnant l'acide du radical et de l'acide sulfocyanique

$$\left.\begin{matrix} CAz \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} S + H^2O = \left.\begin{matrix} CAz \\ H \end{matrix}\right\} S + C^2H^4O^2.$$

L'ammoniaque aqueuse et les alcalis le dédoublent en acétate et sulfocyanate alcalin.

Les acides étendus le détruisent rapidement avec mise en liberté des acides acétique, sulfocyanique, persulfocyanique, production de sulfure et d'oxysulfure de carbone, et enfin d'une substance jaune amorphe rappelant le persulfocyanogène.

Quand on décompose le sulfocyanate d'acétyle par l'eau bouillante, il se produit une certaine quantité d'oxysulfure de carbone. La formation de ce gaz m'avait fait conclure d'abord à la présence de l'acétylsulfocarbimide dans le sulfocyanate acétylique [1]. Il n'en est rien; l'oxysulfure de carbone qui prend naissance dans cette circonstance est dû uniquement à l'action de l'acide acétique sur l'acide sulfocyanique mis en liberté. L'expérience suivante me paraît d'ailleurs devoir chasser tout doute à cet égard.

Si dans une éprouvette pleine de mercure on fait passer quelques centimètres cubes de sulfocyanate d'acétyle et un nombre égal de centimètres cubes d'eau, le sulfocyanate

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI, p. 1209.

disparaît au bout de quelques jours sans donner lieu à un dégagement gazeux bien sensible, et parmi les produits de décomposition accumulés au sommet de l'éprouvette on trouve les acides acétique, sulfocyanique, persulfocyanique, du sulfure de carbone, du persulfocyanogène sans quantité appréciable d'acétamide; l'absence de ce dernier composé et de l'oxysulfure de carbone montre que le sulfocyanate d'acétyle était dépourvu d'isomère. Son point d'ébullition, d'une fixité remarquable, pouvait également le faire prévoir.

Le chlore, le brome, l'iode détruisent ce sulfocyanate en donnant des vapeurs chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques et des produits solides très-complexes. Si ces métalloïdes ne peuvent donner par leurs actions directes des dérivés de substitution, on peut espérer que les chlorures de chloracétyle, de bromacétyle, etc., fourniront des sulfocyanates de même nom.

SULFOCYANATE DE BUTYRYLE.

Il serait inutile de répéter, en ce qui touche la préparation de ce sulfocyanate, ce qui vient d'être dit pour son homologue, car elle est en tout point semblable. Je me bornerai à indiquer succinctement quelques-unes de ses propriétés physiques.

Ce composé est un liquide très-réfringent doué d'une odeur vive excessivement désagréable; il bout vers 180 degrés ; à cette température, il distille péniblement et se décompose en majeure partie. Sous l'action de l'eau, il donne de l'acide butyrique et de l'acide sulfocyanique.

L'analyse de ce corps n'a pas été faite, mais, d'après ses dédoublements, ses propriétés et ses réactions, je n'hésite pas à lui attribuer la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} CAz \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\} S$$

BENZOYLSULFOCARBIMIDE.

Quand on verse du chlorure de benzoyle sur du sulfocyanate de potassium, une réaction violente se déclare immédiatement, et il passe à la distillation de l'acide carbonique, du sulfure de carbone et du benzonitrile.

Il n'en est pas de même quand on fait agir le chlorure de benzoyle sur les sulfocyanates de plomb, d'argent ou de mercure; l'action, lente à froid, devient rapide avec le concours d'une température élevée.

Suivant les prévisions, cette double décomposition aurait dû fournir du sulfocyanate de benzoyle et du chlorure de plomb

$$\left.\begin{matrix}(CAz)^2\\ Pb\end{matrix}\right\} S^2 + 2C^7H^5O, Cl = 2\left(\left.\begin{matrix}CAz\\ C^7H^5O\end{matrix}\right\} S\right) + PbCl^2.$$

Les choses ne se passent pas ainsi; on obtient de la benzoylsulfocarbimide et du chlorure de plomb

$$\left.\begin{matrix}(CAz)^2\\ Pb\end{matrix}\right\} S^2 + 2C^7H^5O, Cl = 2\left(\left.\begin{matrix}CS\\ C^7H^5O\end{matrix}\right\} Az\right) + PbCl^2.$$

Pour préparer cette sulfocarbimide en quantités notables, on fait digérer pendant quelques jours, en vase parfaitement bouché et à la température ordinaire, 7 parties de chlorure de benzoyle exempt d'oxychlorure de phosphore, sur 8 parties de sulfocyanate de plomb; l'expérience a prouvé que ce contact prolongé, ou plutôt ce commencement d'action, favorise beaucoup le rendement. Après ce délai le mélange est maintenu pendant un quart d'heure à vingt minutes dans un bain d'huile porté à 160 degrés. La masse refroidie est ensuite épuisée par l'éther anhydre dans un appareil convenablement disposé. L'éther chassé par distillation et évaporation sous pression réduite, on rectifie dans le vide le liquide sirupeux qui reste comme résidu; car, sous la pression ordinaire et

au-dessus de 200 degrés, il se décompose en fournissant des torrents d'oxysulfure de carbone. Pour opérer cette rectification dans le vide, je me suis servi d'une petite trompe qui avait l'important avantage d'enlever sans relâche les gaz provenant d'une décomposition partielle. On recueille le liquide qui passe entre 200 et 210 degrés, on le lave rapidement afin de le priver du chlorure de benzoyle qu'il pourrait contenir, puis on le sèche sur du chlorure de calcium pulvérisé.

Le corps que l'on obtient par cette méthode est de la benzoylsulfocarbimide pure; soumis à l'analyse, il a fourni les chiffres suivants :

I.	*a.*	Matière employée......	$0^{gr},355$
		Eau................	$0^{gr},101$
		Acide carbonique.......	$0^{gr},759$
	b.	Matière employée......	$0^{gr},412$
		Azote................	$30^{cc},8$
		Pression..............	766^{mm}
		Température..........	11°
	c.	Matière employée......	$0^{gr},275$
		Sulfate de baryum......	$0^{gr},374$
II.	*a.*	Matière employée......	$0^{gr},197$
		Eau................	$0^{gr},058$
		Acide carbonique......	$0^{gr},422$
	b.	Matière employée......	$0^{gr},290$
		Sulfate de baryum......	$0^{gr},266$

ce qui fait en centièmes :

	Expérience.		
	I.	II.	C^8H^5AzSO.
C................	58,31	58,42	58,90
H................	3,16	3,27	3,07
Az................	8,98	»	8,59
S................	18,67	19,22	19,63
O................	»	»	9,81
			100,00

d'où la formule brute C^8H^5AzSO, qu'on peut aussi traduire par l'expression

$$\left.\begin{matrix} CS \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} Az.$$

La benzoylsulfocarbimide est un liquide jaune très-réfringent, doué d'une saveur âcre et d'une odeur piquante rappelant un peu celle de l'essence d'amandes amères. Sa densité, prise à 16 degrés, a été trouvée égale à 1,197. L'air humide l'altère plus difficilement que les sulfocyanates précédents : avec le temps elle rougit, se trouble et se polymérise partiellement.

L'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme la dissolvent en toute proportion. L'alcool absolu la dissout également, et ne tarde pas à s'y combiner.

L'eau bouillante dédouble rapidement la benzoylsulfocarbimide en benzamide et oxysulfure de carbone

$$\left.\begin{matrix} CS \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} Az + H^2O = Az \left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ H^2 \end{matrix}\right. + CSO.$$

La solution de benzamide qui résulte de cette décomposition ne rougit pas les sels de fer au maximum et, quand on opère avec la benzoylsulfocarbimide pure, la quantité de benzamide obtenue est à peu de chose près théorique.

10 grammes de ce composé ont donné $7^{gr},22$ de benzamide fusible à 116 degrés, tandis que le calcul en faisait prévoir $7^{gr},06$. Il est donc certain que cette nouvelle sulfocarbimide ne contient pas de traces appréciables de son isomère, le sulfocyanate de benzoyle.

Le gaz ammôniac et l'ammoniaque aqueuse la transforment intégralement en benzoyle sulfo-urée.

Les ammoniaques composées donnent avec elles des sulfo-urées mixtes contenant à la fois le radical benzoyle et un radical alcoolique.

Enfin les alcools s'y combinent en fournissant les éthers de l'acide benzoylsulfocarbamique.

Métabenzoylsulfocarbimide.

La benzoylsulfocarbimide récemment distillée laisse déposer au bout de quelques semaines, souvent au bout de quelques jours, une substance jaune orangé, dont la quantité augmente progressivement et finit par envahir tout le liquide.

Pour purifier ce nouveau composé, il suffit de l'exprimer énergiquement et de le traiter à plusieurs reprises par l'eau bouillante et l'alcool concentré.

Desséchée à l'étuve à 100 degrés, cette substance se présente sous la forme d'une poudre jaune amorphe, insipide, d'une odeur faible et aromatique. Vers 160 degrés, elle fond en un liquide incolore restant longtemps en surfusion. Les alcalis la détruisent, l'ammoniaque la laisse inaltérée.

Soumise à un dosage de carbone, d'hydrogène et de soufre, elle a donné les résultats suivants :

		gr
a.	Matière employée........	0,228
	Eau	0,056
	Acide carbonique......	0,485
b.	Matière employée........	0,216
	Sulfate de baryum.......	0,306

d'où la composition centésimale :

	Trouvée.	C^8H^5AzSO.
C...............	58,12	58,90
H	2,74	3,07
Az...............	»	8,59
S...............	19,45	19,63
O	»	9,81
		100,00

qui mène à la formule de la benzoylsulfocarbimide; or, comme ce corps ne possède pas les propriétés physiques de

l'éther précédent, il est certain que l'on est en présence d'un polymère de la sulfocarbimide benzoïque; aussi ai-je donné à ce corps le nom de *métabenzoylsulfocarbimide* et la formule à exposant indéterminé :

$$\left(\begin{matrix} CS \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} Az \Big)^n.$$

Voici quelques-uns des caractères chimiques de cette substance : l'eau à 200 degrés la détruit en donnant de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque et de l'acide benzoïque,

$$\left(\begin{matrix} CS \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} Az \Big)^n + 3nH^2O = nCO^2 + nH^2S + nAzH^3 + nC^7H^6O^2 ;$$

l'acide azotique la dissout et la décompose en fournissant de l'acide benzoïque.

Les monamines de la série aromatique la transforment en sulfo-urées disubstituées où entre le radical benzoyle. Cette dernière réaction révèle à la fois le caractère et la constitution de ce composé.

Salicylsulfocarbimide.

Le chlorure de salicyle s'obtient difficilement dans un état de pureté satisfaisant; il renferme toujours des composés visqueux et retient avec beaucoup d'énergie de l'oxychlorure de phosphore. La présence de ces matières étrangères rend moins nette l'action de ce chlorure sur les sulfocyanates métalliques; aussi la sulfocarbimide, qui prend naissance dans de pareilles conditions, est-elle souillée d'acide sulfocyanique libre et de matières jaunes persulfocyanogénées.

Comme précédemment, le magma épuisé par l'éther anhydre cède à ce liquide la totalité de la salicylsulfocarbimide; l'éther, chassé par la chaleur ou une courte

exposition dans le vide, abandonne un sirop épais de couleur brune, incapable de distiller sous pression réduite sans dégager beaucoup d'oxysulfure de carbone. Malgré son degré d'impureté, il m'a été possible de répéter, sur cette sulfocarbimide, les expériences qui ont été décrites dans un des paragraphes précédents.

Ainsi, à 100 degrés, en présence de l'eau, elle donne de la salicylamide et de l'oxysulfure de carbone; l'ammoniaque la transforme en salicylsulfo-urée que l'on sépare aisément de certaines résines par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu.

La phénylamine a également donné une sulfo-urée ; on retrouve encore ici, dans ce corps, les principaux caractères des huiles de moutarde. Il existe donc une sulfocarbimide qui, dans son état de pureté, pourrait être représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} CS \\ C^7H^5O^2 \end{matrix}\right\} Az.$$

J'ai parlé plus haut d'une substance que Rathke et Schœfer (1) appellent *huile de moutarde benzoïque*, et qu'ils ont obtenue en faisant réagir le chlorure de sulfocarbonyle sur l'acide amidobenzoïque.

Ce composé, purifié par dissolution dans une lessive alcaline, est amorphe, sous la forme d'un précipité insoluble dans l'éther et l'alcool; très-peu fusible, il résiste encore à 310 degrés. Ses propriétés physiques et chimiques le rapprochent beaucoup de la métabenzoylsulfocarbimide; aussi pour lui donner un nom qui lui convienne mieux sous tous les rapports, je propose de l'appeler *métasalicylsulfocarbimide* et de le considérer comme un polymère de l'huile de moutarde salicylique.

(1) Rathke et Schoefer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIX, p. 101.

Avant de passer à l'étude des combinaisons que ces nouveaux éthers peuvent contracter avec l'ammoniaque, les amines et les alcools, je crois devoir ajouter quelques faits généraux à leur histoire.

On n'a encore préparé qu'un seul éther cyanique oxygéné [1] : l'acétylcarbimide. Descendre par désulfuration des éthers sulfocyaniques à radicaux acides aux éthers cyaniques correspondants était une idée qui se présentait naturellement. Dans ce but, j'ai fait réagir sur ces corps les oxydes de plomb, d'argent et de mercure. Le premier de ces oxydes se montre entre tous le désulfurant le plus énergique; ajouté en quantité minime dans le sulfocyanate d'acétyle, il donne lieu à de violentes projections, accompagnées d'un abondant dégagement d'acide carbonique et formation d'acétonitrile. Avec la benzoylsulfocarbimide la réaction est moins vive; il se produit néanmoins une forte effervescence et du benzonitrile :

$$\left.\begin{matrix}CS\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}Az + Ag^2O = CO^2 + C^7H^5Az + Ag^2S.$$

Si les oxydes de mercure et de plomb ne donnent pas de meilleurs résultats, cela tient sans doute au peu de stabilité des cyanates à radicaux acides; sous les plus faibles influences ils doivent se scinder en nitriles et en acide carbonique :

$$\left.\begin{matrix}CO\\RO'\end{matrix}\right\}Az = CO^2 + R'''Az.$$

Effectivement, on se rappelle que l'acétylcarbimide, découverte par M. Schützenberger, était difficile à obtenir exempte de cyanure de méthyle, et, d'un autre côté, que son peu de stabilité rendait sa préparation des plus laborieuses. Peut-être, dans des conditions de température et

(1) Schutzenberger (*loc. cit.*)

de pression, il sera possible d'isoler cette classe de composés à l'état de polymères.

Ce n'est pas sans une certaine surprise que l'on a vu le chlorure de benzoyle réagir sur les sulfocyanates pour donner non un vrai sulfocyanate, mais une sulfocarbimide.

La Chimie présente peu d'exemples pareils, un seul même est connu aujourd'hui : c'est l'allylsulfocarbimide ou l'essence artificielle de moutarde préparée par l'action du bromure d'allyle sur un sulfocyanate alcalin, et encore, si l'on tient compte des récents travaux de Gerlich ([1]), cette exception rentre dans le cas général.

Cet auteur a démontré de la façon la plus évidente que la formation de cette sulfocarbimide est précédée de celle du sulfocyanate d'allyle, de plus que le phénomène de transposition moléculaire qui s'y rattache est dû à des causes purement physiques, la chaleur et le temps.

De mon côté, j'ai cherché à découvrir si la production de la benzoylsulfocarbimide s'accomplissait en deux phases distinctes. En supprimant dans sa préparation le concours de la chaleur et du temps, je crois être arrivé à démontrer que la transition décrite par Gerlich est insaisissable dans le cas présent. Voici deux expériences à l'appui de cette assertion.

1° Quand on fait digérer à froid le chlorure de benzoyle sur le sulfocyanate de plomb, au bout de quelques semaines le chlorure disparaît, et l'on obtient de la benzoylsulfocarbimide. Si durant cet intervalle on soumet le mélange à l'analyse, on trouve qu'il renferme du chlorure de benzoyle non encore décomposé de la sulfocarbimide benzoïque sans les moindres traces de sulfocyanate de benzoyle ([2]).

([1]) G. Gerlich, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 650.

([2]) Pour effectuer ces analyses, une certaine quantité de matière étant prélevée, on la lave à l'éther anhydre qui s'empare de tous les produits organiques et laisse le sulfocyanate et le chlorure de plomb, puis en ver-

2° Si l'on verse goutte à goutte du chlorure de benzoyle dans une dissolution de sulfocyanate de potassium refroidi à zéro, il se forme instantanément du benzoate et du benzoylsulfocarbamate d'éthyle; la présence de cet éther cristallisé est rendue manifeste par l'évaporation rapide du liquide. S'il est vrai, d'après les expériences d'Hofmann, que les sulfocarbimides peuvent seules se combiner aux alcools pour donner des éthers d'acides sulfocarbamiques substitués, ce n'est pas un sulfocyanate qui a pris naissance dans cette seconde expérience.

Il me paraît suffisamment prouvé que les causes de la transformation du sulfocyanate de benzoyle en son isomère échappent à nos moyens d'investigation. Faudrait-il conclure de là que les radicaux acides de la série aromatique ne peuvent se substituer qu'à l'hydrogène de la sulfocarbimide? Cela n'est pas probable, et l'on pourra, je l'espère, préparer le véritable sulfocyanate de benzoyle quand on connaîtra mieux les différents modes d'existence de l'acide sulfocyanique. Quoi qu'il en soit, on peut s'étonner avec juste raison que le sulfocyanate de plomb donne avec les chlorures d'acides de la série grasse et ceux de la série aromatique des composés différant profondément par leur constitution et leurs affinités. Ces faits sont anormaux et n'ont pu être expliqués.

J'ai parlé précédemment des réactions employées pour distinguer les vrais sulfocyanates des huiles de moutarde.

---

sant sur cette solution éthérée de l'eau ammoniacale, on transforme la benzoylsulfocarbamide en sulfo-urée et le chlorure de benzoyle en acide benzoïque, benzamide et chlorure d'ammonium. S'il existait du sulfocyanate de benzoyle parmi ces divers composés, l'ammoniaque le dédoublerait en benzoate et sulfocyanate d'ammonium; or, dans ce mélange, les persels de fer ne décèlent pas la plus faible trace d'acide sulfocyanique. Il va sans dire que ce résultat ne s'obtient qu'avec un chlorure de benzoyle absolument privé d'oxychlorure de phosphore et de vapeurs chlorhydriques.

Parmi celles que j'ai mentionnées il s'en trouve une qui a enrichi la Chimie organique d'une classe nombreuse de composés appelés *sulfo-urées*. Pour préparer ces sulfo-urées, il suffit de faire agir sur les sulfocarbimides les amines grasses et aromatiques; les éthers de M. Cahours ne peuvent dans aucun cas leur donner naissance, d'où une différence tranchée et caractéristique.

Les sulfocyanates à radicaux acides se conduisent autrement. Si l'ammoniaque et les ammoniaques composées scindent, par exemple, le sulfocyanate d'acétyle en acétate et sulfocyanate d'ammonium ou d'ammoniaque composée, chose curieuse, les amines aromatiques s'y unissent intégralement et donnent des sulfo-urées acétyliques disubstituées. Ce fait nouveau mérite de fixer l'attention, car, au nombre des causes de transpositions moléculaires des éthers sulfocyaniques, la chaleur et le temps, on doit en ajouter de nouvelles, ce qui augmente sans les expliquer le chiffre des étranges anomalies dont les éthers sulfocyaniques sont l'objet.

Il eût été intéressant de comparer aux sulfocyanates à radicaux d'acides gras les sulfocarbimides correspondantes, de voir de quel nombre de degrés différaient leurs points d'ébullition. Je ne puis en ce moment qu'indiquer des travaux à peine commencés, et auxquels l'expérience n'a pas encore accordé toute la sanction désirable. J'arriverai peut-être à fixer le sulfure de carbone sur les monamides et à passer des acides thiosulfocarbamiques obtenus aux huiles de moutarde oxygénées. Si j'y parviens, je compléterai heureusement des recherches où les lacunes ont encore une large part.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'AMMONIAQUE ET DES AMINES PRIMAIRES SUR LES ÉTHERS SULFOCYANIQUES A RADICAUX ACIDES. — SULFO-URÉES MONO ET DI-SUBSTITUÉES.

§ I. — ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES SULFOCYANATES A RADICAUX ACIDES.

D'après les travaux de Kremer ([1]) et de Jeanjean ([2]), l'ammoniaque étendue d'eau convertit lentement les éthers de M. Cahours en disulfure alcoolique, cyanate d'ammonium et urée

$$2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{CAz}\\ \mathrm{R'}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}\right)+2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{AzH^4}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right)$$
$$=\mathrm{R'^2S^2}+\mathrm{Cy^2AzH^4}+\mathrm{CO}\left\{\begin{matrix}\mathrm{AzH^2}\\ \mathrm{AzH^2}\end{matrix}\right.+\mathrm{H^2O},$$

tandis que l'ammoniaque concentrée donne avec ces sulfocyanates des produits noirs incristallisables. Ces chimistes ne parlent pas de la décomposition que peut leur faire éprouver l'action directe du gaz ammoniac.

Comme je l'ai déjà dit, l'ammoniaque aqueuse, quel que soit son degré de concentration, détruit les sulfocyanates à radicaux acides en donnant du sulfocyanate et de l'acétate d'ammonium

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CAz}\\ \mathrm{RO'}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}+\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{AzH^4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right)^2=\left.\begin{matrix}\mathrm{CAz}\\ \mathrm{AzH^4}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}+\mathrm{RO'},\mathrm{OAzH^4}+\mathrm{H^2O}.$$

Le gaz ammoniac sec est absorbé en grande quantité et avec dégagement de chaleur par le sulfocyanate d'acétyle pur qui finit par se prendre en une bouillie rougeâtre renfer-

---

([1]) A. KREMER, *Journ. f. pr. Chem.*, t. LXXIII, p. 365.
([2]) JEANJEAN, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 330.

mant de l'acide sulfocyanique, de l'acide acétique, du persulfocyanogène et d'autres produits jaunes amorphes, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cette destruction violente ne présente rien d'intéressant; mais, si le sulfocyanate d'acétyle est étendu de plusieurs fois son volume d'éther absolu, le mélange étant refroidi convenablement durant le passage du gaz ammoniac, il se forme une huile dense dont la couche va croissant jusqu'à complète saturation.

Cette huile, lavée à l'éther et exposée quelque temps dans le vide, possède une saveur amère désagréable, une odeur fade, légèrement sulfhydrique; elle est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool.

Soumise à la distillation, elle commence à se décomposer vers 40 degrés, en fournissant de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré, puis des produits éminemment fétides, le thermomètre monte constamment et ne devient stationnaire que vers 215-220 degrés pendant qu'il passe de l'acétamide dans le récipient. La cornue renferme, en outre, une résine qui se charbonne à une température élevée.

Ce mode de décomposition ne jette aucune lumière sur la constitution de ce corps, qui possède, d'après mes analyses, la composition de la sulfo-urée acétylique, sans toutefois en avoir les propriétés.

Une solution aqueuse de cette huile rougit les sels de fer au maximum à la manière des sulfocyanates alcalins.

La potasse la dédouble en sulfocyanate de potassium et acétamide.

Serait-ce une combinaison saline de l'acide sulfocyanique avec l'acétamide? La formation de ce corps s'expliquerait alors par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} CAz \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} S + AzH^3 = CAzSH, Az \left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ H^2 \end{matrix}\right. .$$

Ce n'est cependant qu'en reprenant avec soin l'étude de ce composé éminemment altérable que je pourrai lui assigner une formule à l'abri de toute objection ([1]).

Sous l'action du gaz ammoniac, le sulfocyanate de butyryle se conduit en tout point comme son homologue inférieur.

§ II. — Action de l'ammoniaque, des amines grasses et aromatiques sur les sulfocarbimides oxygénées.

C'est à Zinin ([2]) que l'on doit la découverte des urées à radicaux acides ; il les obtint en faisant réagir sur l'urée les chlorures d'acides. R. Pike ([3]) prépara plus tard par une semblable méthode la benzoylsulfo-urée. Notons qu'on n'avait pu préparer par ce moyen l'acétylsulfo-urée qu'obtint Nencki ([4]) en dissolvant la sulfo-urée dans l'acide acétique. A. Arzruni ([5]), W. Merz et Weith ([6]), B. Rathke et P. Schœfer ([7]) étudièrent particulièrement quelques sulfo-urées benzoïques en partant de l'acide amidobenzoïque. Enfin, pour compléter la liste des chimistes qui se sont occupés de la préparation des sulfo-urées à radicaux acides, je dois citer R.-L. Maly, J. Wolhard

---

([1]) A plusieurs reprises j'ai pu constater au sein de l'huile qui vient d'être décrite la formation de petits cristaux. Ces cristaux jaunes, exprimés et purifiés dans quelques grammes d'alcool, fondent vers 164 degrés et ont beaucoup de ressemblance avec l'acétylsulfo-urée découverte par M. Nencki. Mais j'ai eu si peu de ces cristaux à ma disposition que je n'ai pu les analyser.

([2]) Zinin, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 88.

([3]) R. Pike, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 755.

([4]) N. Nencki, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 599.

([5]) A. Arzruni, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 406.

([6]) W. Merz et W. Weith, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 244.

([7]) Rathke et Schoefer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIX, p. 101.

et F. Mulder, qui décrivirent les propriétés de la déhydracétylsulfo-urée et de l'oxalyl-allylsulfo-urée.

Si simple que soit le procédé de Zinin, il ne permet pas toujours d'obtenir cette classe de sulfocarbamides. Souvent les chlorures d'acides s'unissent à la sulfo-urée ou aux sulfo-urées monosubstituées sans provoquer de doubles décompositions; aussi jusqu'ici le nombre de ces composés était-il fort restreint. La découverte des sulfocarbimides oxygénées en rend dorénavant la préparation facile, car il suffit, pour les obtenir, d'un simple contact à froid et encore, dans la plupart des cas, ce contact doit-il être modéré par la dilution des substances réagissantes.

Sulfo-urées monosubstituées.

Benzoylsulfo-urée (1).

On prépare ce corps en dirigeant un courant de gaz ammoniac dans une solution éthérée de benzoylsulfocarbimide; on l'obtient plus commodément en versant la benzoylsulfocarbimide dans une solution étendue d'ammoniaque; après quelques instants d'agitation, on retire par filtration la partie solide formée qu'on purifie par une première cristallisation dans l'eau, puis par une seconde dans l'alcool faible et bouillant. Pendant le refroidissement, il se dépose de petits cristaux prismatiques très-brillants, fusibles à 171 degrés, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ces cristaux ont une saveur amère, insupportable; vivement

(1) Quand je publiai mes recherches sur ce composé (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXV, p. 105), je n'avais pas eu encore connaissance des travaux de M. Pike (*Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 755). Aussi ce fut avec satisfaction que j'appris que les propriétés de la sulfo-urée benzoïque qu'il avait obtenue par le procédé de M. Zinin se confondaient avec celles du corps dont je compléterai ici l'histoire, en décrivant en même temps son nouveau mode d'obtention.

chauffés, ils se volatilisent partiellement en se décomposant et en donnant des vapeurs blanches fort âcres.

Soumis à l'analyse, ils ont fourni les chiffres suivants :

a.	Matière employée	$0^{gr},244$
	Eau	$0^{gr},098$
	Acide carbonique	$0^{gr},472$
b.	Matière employée	$0^{gr},325$
	Azote	$43^{cc},2$
	Pression	768^{mm}
	Température	16°
c.	Matière employée	$0^{gr},324$
	Sulfate de baryum	$0^{gr},411$

d'où la composition centésimale :

	Trouvé.	$C^8H^8Az^2SO$.
C	52,75	53,33
H	4,46	4,44
Az	15,48	15,56
S	17,41	17,78
O	»	8,89
		100,00

qui mène à la formule de la benzoylsulfo-urée

$$CS\left\{\begin{matrix} AzH, C^7H^5O \\ AzH^2 \end{matrix}\right.$$

Entre 140 et 150 degrés l'eau dédouble ce composé en hydrogène sulfuré, acide carbonique, acide benzoïque et ammoniaque

$$CS\left\{\begin{matrix} AzH, C^7H^5O \\ AzH^2 \end{matrix}\right. + 3H^2O = CO^2 + H^2S + C^7H^6O^2 + 2AzH^3.$$

Les hydracides en dissolvent de grandes quantités sans

l'altérer; cependant, après une ébullition prolongée, ils la décomposent en donnant de la benzamide.

Les oxydes de plomb et de mercure la désulfurent à chaud en donnant de la benzoylurée.

Salicylsulfo-urée.

La salicylsulfocarbimide impure donne une sulfo-urée quand on la traite par l'ammoniaque aqueuse. Pour la purifier on soumet à quelques lavages à l'eau froide le produit demi-fluide résultant de la réaction, puis on l'abandonne sur du papier joseph qui s'empare, par capillarité, des matières gluantes et impures qui la souillent : le tout est finalement exprimé et dissous dans l'alcool faible.

La salicylsulfo-urée cristallise en petits prismes incolores peu solubles dans l'eau et l'éther; l'alcool bouillant en dissout la quinzième partie de son poids. Ce corps fond vers 182 degrés en se détruisant partiellement; sa saveur est d'une amertume insupportable.

Sa formule, déduite des analyses suivantes, peut être représentée par l'expression

$$CS\left\{\begin{matrix} AzH, C^7H^5O^2 \\ AzH^2 \end{matrix}\right.$$

a.	Matière employée............	0gr,241
	Eau	0gr,092
	Acide carbonique...........	0gr,433
b.	Matière employée............	0gr,395
	Azote	48cc
	Pression....................	758mm
	Température	17°
c.	Matière employée............	0gr,266
	Sulfate de baryum...........	0gr,321

d'où la composition centésimale :

	Trouvé.	$C^8H^6Az^2SO^2$.
C	49,07	48,98
H	4,25	4,08
Az	14,09	14,28
S	16,61	16,33
O	»	16,33
		100,00

L'eau à 160 degrés la scinde en gaz carbonique et sulfhydrique, ammoniaque et acide salicylique.

Les hydracides ne l'altèrent que très-lentement à leur point d'ébullition; mais l'acide azotique l'attaque avec beaucoup de violence.

Sulfo-urées disubstituées.

Benzoyléthylsulfo-urée.

L'éthylamine sèche ou aqueuse fixe une molécule de benzoylsulfocarbimide et donne une sulfo-urée disubstituée mixte, renfermant à la fois le radical benzoyle et éthyle

$$\left.\begin{matrix} CS \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} Az + Az \left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right. = CS \left\{\begin{matrix} AzH, C^7H^5O \\ AzH, C^2H^5 \end{matrix}\right.$$

La solution d'éthylamine peut être impure ou du moins renfermer de la di et triéthylamine, sans que cela gêne en rien la réaction qui s'accomplit comme si ces dernières bases étaient absentes.

J'ai plusieurs fois essayé, mais en vain, de combiner les sulfocarbimides oxygénées aux di et triamines : la benzoylsulfocarbimide chauffée à 200 degrés en présence de la diphénylamine ou de la diéthylamine reste inaltérée.

La benzoyléthylsulfo-urée cristallise en prismes fins, légers, incolores, insipides, insolubles dans l'eau, assez

solubles dans l'alcool bouillant, très-peu solubles dans l'éther; ils fondent vers 134 degrés.

Chauffé avec une solution concentrée de potasse, ce composé dégage de l'ammoniaque et de l'éthylamine; avec l'eau surchauffée à 120 degrés, il fournit de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, de l'éthylamine et de la benzamide

$$CS\begin{cases}AzH,C^7H^5O\\AzH,C^2H^5\end{cases} + 2H^2O = CO^2 + H^2S + Az\begin{cases}C^2H^5\\H^2\end{cases} + Az\begin{cases}C^7H^5O\\H^2\end{cases}$$

Si l'on opère à une température de 150 à 160 degrés, la benzamide est décomposée, et l'on n'a plus qu'un mélange d'ammoniaque, d'éthylamine et d'acide benzoïque.

Le premier dédoublement, obtenu avec l'eau portée à 120 degrés, prouve que les deux radicaux substitués sont réellement attachés à 2 atomes d'azote différents; en un mot, que cette sulfo-urée serait symétrique si ces radicaux étaient identiques.

Si l'on admet le contraire, il devient alors impossible d'expliquer l'absence de l'ammoniaque.

$$CS\begin{cases}AzC^2H^5C^7H^5O\\AzH^2\end{cases} + H^2O = CO^2 + H^2S + AzH^3 + Az\begin{cases}C^7H^5O\\C^2H^5\\H\end{cases}$$

Après une ébullition prolongée, les hydracides décomposent la benzoyléthylsulfo-urée en benzamide et sel haloïde d'éthylamine. Soumise à l'analyse elle a fourni les résultats suivantes :

		gr
a.	Matière employée...............	0,261
	Eau.........................	0,137
	Acide carbonique...............	0,547
b.	Matière employée...............	0,308
	Sulfate de baryum.............	0,339

ce qui donne en centièmes :

	Expérience.	$C^{10}H^{12}Az^2SO$.
C.	57,25	57,69
H	5,86	5,77
Az.	»	13,46
S.	15,13	15,39
O.	»	7,69
		100,00

chiffres qui m'autorisent à établir ainsi la formule de ce composé :

$$CS \left\{ \begin{matrix} AzH, C^7H^5O \\ AzH, C^2H^5 \end{matrix} \right.$$

Quand on le désulfure par de l'oxyde jaune de mercure, on obtient, en évaporant la solution hydro-alcoolique mère des cristaux rhomboédriques de benzoyléthylurée :

$$CO \left\{ \begin{matrix} AzH, C^7H^5O \\ AzH, C^2H^5 \end{matrix} \right.$$

fusibles à 192 degrés.

Acétylphénylsulfo-urée (1).

J'ai déjà parlé de la production anormale de ce corps par l'action directe de la phénylamine sur le sulfocyanate d'acétyle. Afin d'éviter de violentes projections, il est indispensable d'étendre les corps réagissants dans 5 ou 6 fois leur volume d'éther anhydre (2). La masse cristalline

(1) Sous le nom d'*acétylphénylthiosinnamine*, M. Rob. Schiff (*Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 565) a décrit un composé obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur une combinaison de phénylsulfocarbimide et d'aldéhyde ammoniaque. Je ferai remarquer que j'avais découvert ce corps depuis longtemps (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXV, p. 252).

(2) En général, je ne puis mieux comparer l'énergie du phénomène qui

obtenue est débarrassée par expression de l'excès de phénylamine qu'elle renferme, puis purifiée par une ou plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant étendu de son poids d'eau.

Soumis à un dosage complet, ce corps a fourni les chiffres suivants :

a.	Matière employée	$0^{gr},292$
	Eau	$0^{gr},141$
	Acide carbonique...........	$0^{gr},591$
b.	Matière employée	$0^{gr},289$
	Azote	36^{cc}
	Pression..................	764^{mm}
	Température	8°
c.	Matière employée...........	$0^{gr},253$
	Sulfate de baryum	$0^{gr},301$

d'où la composition centésimale :

	Trouvé.	$C^9H^{10}Az^2SO$.
C...............	55,19	55,67
H	5,39	5,15
Az..............	14,66	14,44
S...............	16,33	16,49
O	»	8,25
		100,00

qui mène à la formule

$$CS\left\{\begin{array}{l}AzH, C^2H^3O\\ AzH, C^6H^5\end{array}\right.$$

L'acétylphénylsulfo-urée cristallise en magnifiques lames minces, fusibles entre 169 et 170 degrés ; elle est insipide, insoluble ou presque insoluble dans l'eau, assez soluble dans

accompagne l'union des amines aromatiques aux éthers sulfocyaniques à radicaux acides qu'à la saturation d'une base puissante par un acide minéral concentré.

l'alcool et l'éther. Chauffée brusquement, elle se décompose en émettant des vapeurs irritantes, d'une odeur poivrée particulière.

Les hydracides et l'eau la décomposent à une température élevée, suivant le mode précédemment décrit, avec mise en liberté d'acide acétique et de phénylamine.

La potasse aqueuse et les oxacides minéraux la détruisent rapidement.

L'acide oxalique et l'acide acétique la dissolvent à chaud et l'abandonnent inaltérée par refroidissement.

Bromhydrate d'acétylphénylsulfo-urée.— L'acétylphénylsulfo-urée se dissout aisément à chaud en grandes quantités dans l'acide bromhydrique bouillant à 126 degrés; la liqueur abandonnée à elle-même dépose de gros prismes incolores groupés en faisceaux divergents. Ces cristaux, égouttés sur du plâtre sec et abandonnés quelque temps dans le vide, ont été soumis à un dosage de brome :

Matière employée.............	$0^{gr},343$
Bromure d'argent.............	0,241

	Expérience.	Théorie.
Br..............	28,89	29,10

nombre qui représente, à un degré d'approximation suffisant, la quantité de brome contenue dans le bromhydrate de phénylacétylsulfo-urée :

$$HBr, CS \left\{ \begin{array}{l} AzH, C^7H^5O \\ AzH, C^6H^5 \end{array} \right.$$

Ce sel, fort soluble dans l'eau, ne se dissout qu'en très-faibles quantités dans l'alcool. Il possède une saveur amère persistante, et fond irrégulièrement vers 270 degrés en se décomposant. A l'air humide, il exhale des vapeurs d'acide bromhydrique; l'eau l'altère rapidement à son point

d'ébullition. Enfin l'ammoniaque le détruit en régénérant la sulfo-urée phénylacétylique.

Chlorhydrate d'acétylphénylsulfo-urée. — Ce sel s'obtient plus difficilement que le précédent : il est incomparablement moins stable. Lors de sa préparation, il arrive souvent que la solution chlorhydrique d'acétylphénylurée refuse de cristalliser par refroidissement. Si l'on examine les produits renfermés dans la liqueur, on trouve du chlorhydrate de phénylamine, la sulfo-urée n'ayant pu résister à l'action de cet acide énergique.

Benzoylphénylsulfo-urée.

Ce corps s'obtient avec autant de facilité que les précédents, par le simple contact de la phénylamine avec la benzoylsulfocarbimide.

Il cristallise en aiguilles longues et flexibles, incolores et insipides ; l'eau ne le dissout pas.

Il est soluble dans 25 parties d'alcool concentré et bouillant, presque insoluble dans l'éther ; son point de fusion est situé entre 148 et 149 degrés.

Il ne se combine pas aux hydracides : ces derniers l'altèrent à peine après une ébullition de 10 à 12 heures. Sous l'action des alcalis et de l'eau surchauffée, il se dédouble comme les sulfo-urées déjà étudiées. Voici les résultats de son analyse :

a.	Matière employée...........	$0^{gr},301$
	Eau.....................	$0^{gr},132$
	Acide carbonique...........	$0^{gr},722$
b.	Matière employée...........	$0^{gr},252$
	Azote.....................	$23^{cc},2$
	Pression..................	759^{mm}
	Température...............	5°
c.	Matière employée...........	$0^{gr},421$
	Sulfate de baryum..........	$0^{gr},368$

d'où la composition centésimale :

	Trouvée.	$C^{14}H^{12}Az^2SO$.
C................	65,43	65,63
H................	4,83	4,68
Az................	11,05	10,94
S................	12,03	12,50
O	»	6,25
		100,00

qui correspond à la formule de la benzoylphénylsulfo-urée :

$$CS \left\{ \begin{array}{l} AzH, C^7H^5O \\ AzH, C^6H^5 \end{array} \right.$$

On peut encore préparer le même composé en chauffant légèrement au bain-marie le polymère solide de la benzoylsulfocarbimide avec un excès de phénylamine.

Nitrobenzoylphénylsulfo-urée. — L'acide nitrique ordinaire dissout et décompose la benzoylphénylsulfo-urée après une ébullition de quelques minutes. Cependant, si l'on emploie un grand excès d'acide, ce qui facilite beaucoup la dissolution, et que l'on abandonne cette liqueur à un refroidissement lent, de légers flocons ne tardent pas à paraître, à grossir rapidement, enfin à envahir toute la masse liquide. Cette substance, isolée par filtration sur l'amiante, est purifiée par plusieurs lavages à l'eau, l'alcool et l'éther, et finalement mise à cristalliser dans l'acide acétique. Ainsi obtenue, elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

a.	Matière employée..............	0,099
	Eau	0,032
	Acide carbonique..............	0,198
b.	Matière employée..............	0,124
	Azote	$12^{cc},8$
	Pression.....................	770^{mm}
	Température	8°
c.	Matière employée..............	0,201
	Sulfate de baryum	0,148

d'où la composition centésimale :

	Trouvée.	$C^{14}H^{11}Az^{2}O^{3}S$.
C	54,49	55,63
H	3,58	3,97
Az	12,63	13,90
S	10,10	10,60
O	»	15,90
		100,00

C'est aux faibles quantités de matière employée dans ce dosage qu'il faut sans doute attribuer les divergences que l'on remarque entre la composition centésimale trouvée et celle qui correspond à la formule

$$CS \left\{ \begin{array}{l} AzH, C^{7}H^{4}O, (AzO^{2}) \\ AzH, C^{6}H^{5} \end{array} \right.$$

Cette sulfo-urée nitrée cristallise en aiguilles soyeuses, microscopiques, légèrement teintées en jaune, sans saveur ni odeur appréciables ; elle est complétement insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; l'acide acétique cristallisable bouillant en dissout environ la $\frac{1}{200}$ partie de son poids.

La nitrobenzoylphénylsulfo-urée fond vers 230 degrés en se décomposant ; chauffée sur une lame de platine, elle répand des vapeurs dont l'odeur vive et aromatique a beaucoup d'analogie avec celle de l'essence d'amandes amères.

Pour établir rigoureusement la formule de ce corps, il aurait été indispensable de s'assurer si le groupe AzO^{2} s'était substitué dans le radical phényle ou dans le radical benzoyle et de voir, par exemple, si l'eau surchauffée donne, en dédoublant cette sulfo-urée, de la nitrobenzamide ou de la nitrophénylamine. Dans une expérience entreprise dans ce but, je n'ai pu constater que la présence de l'aniline et de l'acide benzoïque : les dérivés nitrés, dont l'obtention aurait permis de résoudre cette question,

avaient disparu, ce qu'il faut peut-être attribuer à la température de 180 degrés à laquelle il a fallu longtemps maintenir l'eau pour détruire entièrement la sulfo-urée nitrée.

La formule par laquelle je représente plus haut la nitrobenzoylphénylsulfo-urée ne peut donc être considérée comme suffisamment démontrée.

Salicylphénylsulfo-urée.

Ce corps a déjà été décrit par plusieurs auteurs et je ne le cite que pour indiquer une troisième manière de le préparer.

D'après V. Merz et W. Weith, il prend naissance quand on fait réagir l'acide amidobenzoïque sur la phénylsulfocarbimide et, selon B. Rathke et P. Schoefer, on l'obtient en combinant l'aniline à la sulfocarbimide oxybenzoïque, que j'ai appelée *métasalicylsulfocarbimide*. Enfin on l'obtient aussi en traitant la salicylsulfocarbimide impure par la phénylamine. Cette sulfo-urée est tout à fait insoluble dans l'eau, et non *peu soluble*, comme le disent ces chimistes ; son point de fusion est situé entre 191 et 192 degrés.

Benzoylbenzylsulfo-urée et benzoylparacrésylsulfo-urée.

La première de ces sulfo-urées se prépare en saturant la benzoylsulfocarbimide par de la benzylamine pure provenant de l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure de benzyle ; elle cristallise sous la forme de petits prismes incolores, fusibles à 145 degrés en un liquide qui se solidifie *sans prendre de texture cristalline apparente*.

L'un de ses isomères, la benzoylparacrésylsulfo-urée, s'obtient en unissant la toluidine solide à la même sulfocarbimide ; elle est cristallisée en longs prismes durs et cassants, fondant à 165 degrés en un liquide qui reste peu de temps en surfusion et *recristallise rapidement*.

Ces sulfo-urées ne donnent pas de sels avec les hydra-

cides, mais, avec l'acide azotique, elles fournissent des dérivés nitrés comparables à celui dont il vient d'être parlé.

Je transcris ci-après les résultats des analyses :

I. De la benzoylbenzylsulfo-urée.

II. De la benzoylparacrésylsulfo-urée.

I. *a*.	Matière employée	0,210
	Eau	0,095
	Acide carbonique	0,509
b.	Matière employée	0,295
	Azote	$24^{cc},2$
	Pression	748^{mm}
	Température	10°
c.	Matière employée	0,261
	Sulfate de baryum	0,221
II. *a*.	Matière employée	0,252
	Eau	0,121
	Acide carbonique	0,618
b.	Matière employée	0,325
	Sulfate de baryum	0,278

d'où les compositions centésimales :

	Trouvées. I.	Trouvées. II.	$C^{15}H^{14}Az^2SO$.
C	66,35	66,83	66,66
H	5,02	5,33	5,19
Az	9,63	»	10,37
S	11,62	11,74	11,85
O	»	»	5,93
			100,00

qui mènent aux formules

$$CS\left\{\begin{array}{l}AzH, C^7H^5O\\AzH, (C^6H^5, CH^2)\end{array}\right.$$

$$CS\left\{\begin{array}{l}AzH, C^7H^5O\\AzH, (C^6H^4, CH^3)\end{array}\right.$$

L'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, chauffée à 150 degrés, donne avec ces deux composés, d'un côté du chlorhydrate de benzylamine, de l'autre du chlorhydrate de paratoluidine.

On peut encore caractériser rapidement ces deux sulfo-urées en les chauffant avec une solution de potasse caustique; les alcalis qui leur avaient donné naissance sont régénérés.

J'aurais pu encore étudier les sulfo-urées ortho et métacrésylique et porter à quatre le nombre de ces sulfo-urées isomères, sans augmenter l'intérêt qui s'attache à cette classe de composés.

Benzoylnaphtylsulfo-urée.

La naphtylamine, de même que les autres amines aromatiques, se combine avec une très-grande énergie à la benzoylsulfocarbimide. Les solutions éthérées de ces deux corps doivent être très-étendues ; sans cette précaution on s'expose à perdre une grande partie du produit : la substance solide et pulvérulente qui résulte de la réaction est lavée à l'éther, puis purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool concentré bouillant, qui en dissout environ la $\frac{1}{50}$ partie de son poids. Ce composé est complétement insoluble dans l'eau et l'éther, il est insipide, inodore et cristallise en prismes fusiformes jaunes, doués d'un éclat métallique ; ces cristaux fondent entre 172 et 173 degrés en restant en surfusion. Soumis à un dosage de carbone et de soufre, ce corps a fourni les chiffres suivants :

a.	Matière employée..................	gr 0,215
	Eau	0,094
	Acide carbonique..................	0,556
b.	Matière employée..................	0,336
	Sulfate de baryum.................	0,248

d'où la composition centésimale :

	Trouvée.	$C^{18}H^{14}Az^{2}SO$.
C................	70,67	70,59
H................	4,86	4,57
Az................	»	9,16
S................	10,16	10,45
O................	»	5,23
		100,00

qui permet d'exprimer la formule de la benzoylnaphtylsulfo-urée par l'expression

$$CS \left\{ \begin{array}{l} AzH, C^7H^5O \\ AzH, C^{10}H^7 \end{array} \right.$$

De toutes les sulfo-urées dont la description précède, celle-ci résiste le plus énergiquement aux agents destructeurs : les hydracides en solution concentrée ne l'altèrent pas après plusieurs jours d'ébullition ; l'eau, pour agir sur elle, doit être portée à 170-180 degrés.

L'acide azotique étendu ne l'attaque qu'avec beaucoup de difficultés ; concentré, il la détruit en donnant en même temps une certaine quantité de *nitrobenzoylnaphtylsulfo-urée*. Cependant une solution bouillante de potasse en isole la naphtylamine, et l'oxyde jaune de mercure la désulfure en donnant naissance à un composé qui est, suivant toute probabilité, la naphtylbenzoylurée.

Les exemples qui précèdent, et que je pourrais aisément multiplier, montrent combien peuvent être nombreuses les sulfo-urées à radicaux acides ; aussi me semble-t-il conforme à l'esprit de classement qui doit régner en Chimie organique de les diviser en plusieurs groupes.

Dans le premier de ces groupes on devra comprendre toutes les sulfo-urées *monosubstituées à radicaux acides :* telles que l'acétyl, la benzoyl et salicylsulfo-urée.

Dans le second, toutes les sulfo-urées *disubstituées à radicaux acides*. Ce groupe, en raison de la nature des radicaux substitués, sera subdivisé :

1° En *sulfo-urées disubstituées à deux radicaux acides*, telles que la disalicylsulfo-urée ;

2° En *sulfo-urées disubstituées mixtes*, c'est-à-dire en sulfo-urées renfermant à la fois un radical acide et un radical alcoolique ou phénolique ; dans cette classe on comprendra l'acétylphényl, la benzoylphénylsulfo-urée, etc.

Enfin, si plus tard on vient à découvrir les sulfo-urées tri et tétrasubstituées à radicaux acides, il sera facile de créer de nouveaux groupes et de donner à chacune d'elles une place déterminée d'avance.

Je n'ai pas à revenir sur les caractères de ces nouvelles combinaisons : leur constitution a été clairement établie par leurs dédoublements ; je signalerai, en passant, la faculté que possèdent quelques-unes d'entre elles de donner un dérivé nitré et l'aptitude que d'autres présentent à se combiner avec plus ou moins de force aux hydracides.

Je réserve pour un Mémoire ultérieur la description :

1° Des urées à radicaux acides obtenues par la désulfuration des sulfo-urées correspondantes en solutions hydro-alcooliques ;

2° Des cyanamides mono et disubstituées à radicaux acides.

L'énergie avec laquelle les sulfocarbimides oxygénées s'unissent aux amines me porte à croire que dans certaines conditions on pourra obtenir la classe des urées disubstituées à radicaux acides par l'union directe de ces nouvelles sulfocarbimides avec les amides.

$$\left.\begin{matrix} CS \\ RO' \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} RO'_1 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az = CS \left\{\begin{matrix} AzH.RO' \\ AzH.RO'_1 \end{matrix}\right.$$

CHAPITRE III.

ACTION DES ALCOOLS ET DES PHÉNOLS SUR LES ÉTHERS SULFOCYANIQUES A RADICAUX D'ACIDES.

Les sulfocyanates d'acétyle et de butyryle se dissolvent rapidement dans les alcools anhydres en éprouvant une décomposition complexe.

Il y a production simultanée d'acide sulfocyanique, d'acétate et de butyrate de radicaux alcooliques et de composés cristallisés qu'on recueille en évaporant le tout dans le vide. Ces résidus solides sont eux-mêmes complexes et peu stables sous l'action de la chaleur et des alcalis; ils dégagent des produits sulfurés fétides dont l'étude fera l'objet de recherches ultérieures.

La benzoylsulfocarbimide s'unit directement aux alcools et aux phénols, en donnant les éthers de l'acide benzoylsulfocarbamique inconnus à l'état de liberté.

$$\left.\begin{matrix} CS \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} Az + R'OH = CS \left\{\begin{matrix} AzH, C^7H^5O \\ O, R' \end{matrix}\right.$$

W. Hofmann [1] signala le premier l'existence d'éthers analogues. Il les obtenait en chauffant pendant quelques heures, à une température un peu supérieure à 100 degrés, un mélange d'alcool éthylique et d'huile de moutarde. L'intervention de la chaleur n'est pas heureusement nécessaire dans la préparation des éthers qui vont être décrits, leur stabilité est faible, ils se décomposent tous avant 100 degrés. Si l'on tient à de bons rendements, on doit expressément opérer à froid et avec le seul concours du temps.

Hofmann a publié des recherches sur l'allyl, l'éthyl et le phénylsulfocarbamate d'éthyle, c'est-à-dire sur trois éthers, les seuls qui soient encore connus. Dans plusieurs

[1] W. HOFMANN, *Berl. Acad.*, p. 332; Berlin, 1869.

ouvrages on souligne l'alcool *éthylique*, comme se combinant spécialement aux sulfocarbimides substituées : il y a lieu de croire que les homologues de cet alcool jouissent également de cette propriété, et que des essais tentés dans cette voie mèneraient à de bons résultats.

Benzoylsulfocarbamate de méthyle.

On obtient cet éther en versant sur la benzoylsulfocarbimide 3 ou 4 fois son poids d'alcool méthylique anhydre. Les liquides se mélangent et la réaction qui commence immédiatement se continue régulièrement sans un dégagement sensible de chaleur; elle est complète au bout de cinq à six heures.

L'alcool méthylique en excès, chassé par évaporation dans le vide, laisse pour résidu une masse cristallisée, mamelonnée, d'aspect velouté, souvent imbibée d'un peu de benzoate de méthyle, ce qui tient à la présence du chlorure de benzoyle dans la sulfocarbimide, impureté qui n'est dans ce cas d'aucun inconvénient.

Ces cristaux exprimés sont dissous dans l'alcool faible et bouillant qui les dépose en aiguilles incolores, fines, flexibles et soyeuses, groupées autour d'un centre commun, ce qui donne à l'ensemble de cette cristallisation l'apparence de sphères entassées.

Ce corps, peu soluble dans l'eau, est au contraire très-soluble dans l'alcool ordinaire, dans l'alcool méthylique et dans l'éther; il fond à 97 degrés et s'altère profondément vers 105 degrés. Soumis à l'action de la chaleur dans un appareil distillatoire, il dégage de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré et donne des liquides fétides avec un peu de benzonitrile. Voici les chiffres qu'il a fournis à l'analyse :

a.	Matière employée............	$0^{gr},315$
	Eau......................	$0^{gr},136$
	Acide carbonique...........	$0^{gr},638$

b. Matière employée............	$0^{gr},428$
Azote......................	$27^{cc},6$
Pression....................	752^{mm}
Température.................	13°
c. Matière employée...........	$0^{gr},302$
Sulfate de baryum...........	$0^{gr},354$

d'où la composition centésimale :

	Trouvée.	$C^9H^9AzSO^2$
C................	55,23	55,38
H................	4,82	4,61
Az...............	8,75	7,19
S................	16,13	16,41
O................	»	16,41
		100,00

qui mène à la formule du benzoylsulfocarbamate de méthyle :

$$CS\left\{\begin{matrix} AzH,C^7H^5O \\ O,CH^3 \end{matrix}\right.$$

Ce corps, chauffé à 100 degrés avec 10 fois son poids d'eau, se dédouble nettement en acide carbonique, hydrogène sulfuré, alcool méthylique et benzamide.

$$CS\left\{\begin{matrix} AzH,C^7H^5O \\ O,CH^3 \end{matrix}\right. + 2H^2O = CO^2 + H^2S + CH^4O + Az\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

On peut interpréter comme il suit cette hydratation :

La première molécule d'eau saponifie cet éther en donnant de l'acide benzoylsulfocarbamique et de l'alcool méthylique :

$$CS\left\{\begin{matrix} AzH,C^7H^5O \\ O,CH^3 \end{matrix}\right. + H^2O = CS\left\{\begin{matrix} AzH,C^7H^5O \\ O,H \end{matrix}\right. + CH^4O.$$

A son tour, l'acide benzoylsulfocarbamique instable

absorbe une nouvelle molécule d'eau et se scinde en acide carbonique, gaz sulfhydrique et benzamide,

$$CS\left\{\begin{matrix} AzH,C^7H^5O \\ OH \end{matrix}\right. + H^2O = CO^2 + H^2S + Az\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

Enfin, à 150 degrés, le benzoylsulfocarbamate de méthyle peut absorber 3 molécules d'eau et donner, comme produits ultimes de décomposition, de l'ammoniaque et de l'acide benzoïque. A une température bien moins élevée une solution aqueuse de potasse fournit de semblables résultats.

Plusieurs sels métalliques forment, avec cet éther, des précipités dont la signification ne me paraît pas avoir une grande utilité pratique.

Le chlorure mercurique donne avec lui un précipité blanc altérable à l'ébullition; les sels d'argent, de bismuth, de cuivre sont réduits à chaud; le chlorure d'or fournit aussi un précipité jaune sous l'action de la chaleur, etc.

Sodobenzoylsulfocarbamate de méthyle.

En traitant une solution éthérée de benzoylsulfocarbimide par du méthylate de sodium, on obtient de petits cristaux déliés que l'on purifie par un lavage à l'alcool et un autre à l'éther.

Soumise à l'analyse dans ces conditions, cette substance a fourni les chiffres suivants :

		gr
a.	Matière employée..........	0,235
	Eau	0,081
	Acide carbonique..........	0,264
b.	Matière employée	0,348
	Sulfate de baryum.........	0,360
c.	Matière employée..........	0,428
	Sulfate de soude..........	0,678

d'où la composition centésimale :

	Trouvée.	$C^9H^8NaAzSO^2$.
O.............	50,06	49,77
H.............	3,83	3,68
Az.............	»	6,45
S.............	14,21	14,74
Na.............	9,15	10,62
O.............	»	14,74
		100,00

qui conduit à la formule

$$CS\left\{\begin{matrix}AzNaC^7H^5O\\ O,CH^3\end{matrix}\right.$$

qui est celle de l'éther méthylique de l'acide sodobenzoylsulfocarbamique.

La potasse, l'eau, à une température de 150 degrés, le décomposent en gaz carbonique et sulfhydrique, ammoniaque et benzoate de sodium. Il eût été intéressant d'isoler la benzamide disubstituée :

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\ Na\\ C^7H^5O\end{matrix}\right.$$

Malgré mes efforts, je n'ai pu y parvenir. En détruisant à 80 degrés cet éther sodé par de l'acide chlorhydrique très-étendu, on n'obtient que de la benzamide et du chlorure de sodium; l'eau surchauffée ne donne pas de meilleurs résultats.

On peut conclure de ce qui précède qu'un atome d'hydrogène du benzoylsulfocarbamate de méthyle est remplaçable par un atome de sodium, sans que pour cela les caractères chimiques de l'éther méthylique soient profondément modifiés. Cet atome de métal doit se trouver attaché à l'azote du groupe négatif

$$AzNaC^7H^5O;$$

car, dans le cas contraire, il faudrait admettre que le corps représenté par la formule

$$CS\left\{\begin{matrix} AzCH^3C^7H^5O \\ O,Na \end{matrix}\right.$$

est incapable de fournir de la *méthylamine;* il resterait alors à expliquer comment il peut donner de l'alcool méthylique et de l'ammoniaque. Je crois plus rationnel et plus conforme à la vérité des faits d'admettre la formule

$$CS\left\{\begin{matrix} AzNaC^7H^5O \\ O,CH^3 \end{matrix}\right.$$

En substituant au méthylate de sodium une solution alcoolique de soude caustique, on obtient un dérivé sodé identique au précédent.

La potasse, dans les mêmes conditions, fournit un dérivé cristallisé insoluble dans l'éther et fort soluble dans l'eau.

Benzoylsulfocarbamate d'éthyle.

L'alcool éthylique absolu s'unit à la benzoylsulfocarbimide dans les mêmes conditions que l'alcool précédent. La réaction, quoique plus lente, peut être considérée comme achevée après une dizaine d'heures de contact; le tout, évaporé dans le vide, cristallise en gros prismes teintés de jaune. On peut les purifier en les dissolvant dans l'eau ou l'alcool faible; dans ce cas, on n'obtient que des aiguilles longues, fines et cassantes, telles que Lœssner les a signalées.

Cet éther fond entre 73 et 74 degrés; il est peu soluble dans l'eau, qui l'altère par une ébullition prolongée.

Soumis à un dosage de carbone et de soufre, il a donné les nombres suivants :

a.	Matière employée.........	gr 0,267
	Eau.....................	0,120
	Acide carbonique..........	0,559

	gr
b. Matière employée..........	0,334
Sulfate de baryum.........	0,381

d'où la composition centésimale :

	Trouvée.	$C^{10}H^{11}AzSO^{2}$.
C.............	57,13	57,41
H.............	5,03	5,26
Az............	»	6,69
S..............	15,70	15,32
O.............	»	15,32
		100,00

qui permet de représenter le benzoylsulfocarbamate d'éthyle par l'expression

$$CS \left\{ \begin{array}{l} AzH, C^{7}H^{5}O \\ O, C^{2}H^{5} \end{array} \right.$$ (1)

(1) M. Loessner a préparé avant moi (*Journ. f. pr. Chem.*, 2e série, t. X, p. 235) le benzoylsulfocarbamate d'éthyle en versant du chlorure de benzoyle dans une dissolution alcoolique de sulfocyanate de potassium. Cette façon d'opérer est défectueuse ; elle fournit peu de produit et beaucoup de benzoate d'éthyle. Contrairement à ce que pensait ce chimiste, on n'obtient pas une combinaison de sulfocyanate de benzoyle avec l'alcool, mais bien une combinaison éthylique de la benzoylsulfocarbimide. Il donna à ce composé la formule

$$CO \left\{ \begin{array}{l} AzC^{2}H^{5}, C^{7}H^{5}O \\ S, H \end{array} \right.$$

et le nom d'acide *benzoyléthyloxysulfocarbamique*. Cette manière de voir a déjà été l'objet d'une critique parfaitement fondée de la part des auteurs du *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, t. III, p. 86, Note de M. Henninger. Ce que je puis ajouter aujourd'hui viendra appuyer fortement les doutes qui ont été émis.

Il est certain que M. Loessner s'est mépris sur le caractère et la constitution du benzoyléthylsulfocarbamate d'éthyle. D'abord il lui attribue une nature acide qu'il n'a pas, partant des sels qu'il ne saurait former et des éthers qu'on devra envisager sous un point de vue différent du sien.

Il est maintenant avéré que c'est la benzoylsulfocarbimide, et non le

La potasse aqueuse le décompose très-rapidement; le même alcali en solution alcoolique donne un dérivé cristallisé en aiguilles fines fort solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther; le benzoylsulfocarbamate d'éthyle possède en un mot toutes les propriétés de l'éther méthylique précédemment décrit, il en diffère cependant par une moindre stabilité; à 85 degrés, il commence à dégager de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré.

Benzoylsulfocarbamate d'amyle.

L'alcool amylique de fermentation s'unit avec beaucoup de lenteur à la benzoylsulfocarbimide. Ce n'est qu'après plusieurs semaines de contact que la réaction est achevée. Le liquide sirupeux qui en résulte refuse de cristalliser;

---

sulfocyanate de benzoyle qui s'unit dans cette expérience à l'alcool absolu; ce fait est conforme aux observations d'Hofmann et aux réactions générales des sulfocarbimides. Aussi, par une préférence bien naturelle à concevoir, je donnerai à l'acide benzoyléthyloxysulfocarbamique la formule du benzoylsulfocarbamate d'éthyle

$$CS\begin{cases}AzH,\ C^7H^5O\\ O,\ C^2H^5\end{cases}$$

Sur quels faits M. Loessner a-t-il basé l'acidité du composé qu'il a découvert?

1° Ses solutions sont neutres.

2° Les alcalis en solution aqueuse le décomposent et ne s'y combinent pas.

3° Il ne peut donner des sels, ni avec les amines, ni avec les carbonates et oxydes métalliques.

J'ai dit plus haut ce qu'il fallait voir dans le dérivé potassé que M. Loessner nomme *benzoyléthyloxysulfocarbamate de potassium*

$$CO\begin{cases}Az,\ C^2H^5,\ C^7H^5O\\ SK\end{cases}$$

mais j'arrive à l'étude d'une hydratation qui aurait dû le frapper. Dans son Mémoire il annonce que la potasse décompose l'acide benzoyléthyl-

mais le dérivé potassé de cet éther s'obtient avec beaucoup de facilité.

Il est cristallisé en petits prismes, minces, gras au toucher, solubles dans l'eau et l'alcool ; il jouit des caractères de la classe de composés à laquelle il appartient ; comme eux, sous l'influence des alcalis, il donne de l'ammoniaque et pas les moindres traces d'*amylamine*.

Cet éther est le dernier exemple choisi dans la série grasse ; il est à présumer que les alcools propylique, butylique, etc., fourniraient des éthers analogues et apporteraient de nouveaux faits à l'appui d'une réaction dont le côté général me paraît aujourd'hui démontré.

Benzoylsulfocarbamate de phényle.

A mesure que l'on avance vers des alcools où le carbone

---

oxysulfocarbamique en acide carbonique, hydrogène sulfuré, *alcool*, acide benzoïque et *ammoniaque*.

$$CO\left\{\begin{matrix}Az, C^2H^5, C^7H^5O\\ O, H\end{matrix}\right. + 3H^2O = CO^2 + H^2S + C^2H^6O + C^7H^6O^2 + AzH^3.$$

Ce dédoublement ne peut s'expliquer, car, dans la formule de M. Loessner, le radical éthyle est lié à l'azote du composé ; il aurait dû obtenir de l'*éthylamine* et non de l'*alcool* et de l'*ammoniaque*, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$CO\left\{\begin{matrix}Az, C^2H^5, C^7H^5O\\ O, H\end{matrix}\right. + 3H^2O = CO^2 + H^2S + C^7H^6O^2 + Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^2H^5.\end{matrix}\right.$$

Cette contradiction me paraît trancher définitivement la question en faveur de ceux qui considèrent la formule de M. Loessner comme inacceptable.

L'éther éthylique de l'acide benzoyléthyloxysulfocarbamique

$$CO\left\{\begin{matrix}Az, C^2H^5, C^7H^5O\\ S, C^2H^5\end{matrix}\right.$$

devra être considéré comme un benzoyléthylsulfocarbamate d'éthyle

$$CS\left\{\begin{matrix}Az, C^2H^5, C^7H^5O\\ O, C^2H^5.\end{matrix}\right.$$

est plus condensé, on remarque que l'affinité de ces alcools pour les sulfocarbimides oxygénés décroît rapidement.

Dans la série aromatique, le phénol semble de prime abord ne pas agir sur la benzoylsulfocarbimide; à la température de 60 degrés, son action ne paraît pas plus évidente. Néanmoins, si l'on abandonne ce mélange à lui-même pendant deux ou trois mois, il se prend en cristaux souillés d'une huile odorante; cette dernière éliminée par expression, on fait dissoudre le produit solide dans l'alcool faible, et l'on obtient par refroidissement des aiguilles microscopiques qui s'enchevêtrent et donnent, après dessiccation à l'air libre, un feutre épais, d'aspect soyeux.

Soumis à l'analyse, ce corps a fourni les chiffres suivants :

a.	Matière employée	$0^{gr},228$
	Eau	$0^{gr},096$
	Acide carbonique...	$0^{gr},550$
b.	Matière employée	$0^{gr},227$
	Sulfate de baryum	$0^{gr},253$

d'où la composition centésimale :

	Trouvée.	$C^{14}H^{11}AzSO^{2}$
C.............	65,83	65,37
H.............	4,71	4,28
Az............	»	5,43
S.............	12,52	12,46
O.............	»	12,46
		100,00

qui peut se traduire par l'expression

$$CS\left\{\begin{array}{l}AzH, C^{7}H^{5}O\\ O, C^{6}H^{5}\end{array}\right.$$

Cet éther, légèrement coloré en jaune, n'est pas soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther en dissolvent au contraire de grandes quantités. Son point de fusion est situé vers 93 de-

grés; à une température plus élevée, il fournit des produits sulfurés, du benzonitrile et finalement des vapeurs blanches qui attaquent les yeux avec une extrême violence.

Sous l'action des agents chimiques, il se comporte comme les benzoylsulfocarbamates; avec la potasse aqueuse il dégage de l'*ammoniaque* sans fournir les plus faibles traces de *phénylamine*.

En résumé, les éthers de l'acide benzoylsulfocarbamique ont entre eux beaucoup de ressemblance; ils résistent peu à l'action de la chaleur, tandis que les éthers sulfocarbamiques d'Hofmann supportent, sans se décomposer, des températures supérieures à 200 degrés. Les alcalis les saponifient et les détruisent à froid; les acides faibles ou concentrés les décomposent rapidement; enfin les solutions alcooliques de potasse et de soude les transforment en éthers disubstitués, sodés et potassés, identiques à ceux que l'on obtient par l'action directe des méthylates, éthylates, etc., alcalins sur la benzoylsulfocarbimide. Ces métaux pourront, je le crois, être remplacés par des radicaux alcooliques. Cependant il est à craindre que la faible stabilité de ces corps rende leur préparation et leur purification difficile. J'ai entrevu le benzoyléthylsulfocarbamate d'amyle.

Les oxydes d'argent et de mercure désulfurent facilement les éthers de l'acide benzoylsulfocarbamique en solution alcoolique; cette solution évaporée laisse pour résidu l'éther benzoylcarbamique correspondant. Lœssner a obtenu le benzoylcarbamate d'éthyle; de mon côté, j'ai isolé le benzoylcarbamate de méthyle. Par ce moyen, on pourra préparer une série de composés dont la réalisation dépendait de l'obtention des carbimides à radicaux acides.

Je n'ai pas étudié l'action des alcools sur la salicylsulfocarbimide, son état de pureté ne m'ayant pas paru suffisant, mais des travaux entrepris dans cette voie ne sauraient rester sans résultats.

Les sulfocarbimides oxygénées s'uniront vraisemblablement aux mercaptans pour donner naissance aux éthers des acides thiosulfocarbamiques substitués, dont la formule sera la suivante :

$$CS \left\{ \begin{array}{l} Az\,H, RO' \\ S, R \end{array} \right.$$

Il existe, comme on le voit, sur ce sujet de nombreux vides à combler. Je devais avant tout m'efforcer de prouver, par de nombreux rapprochements, l'analogie qui unit étroitement les sulfocarbimides à radicaux acides aux sulfocarbimides alcooliques ; ce but essentiel atteint, il devenait secondaire de compléter le catalogue des composés prévus.

CONCLUSION.

Les éthers sulfocyaniques décrits dans le premier Chapitre de ce Mémoire sont des corps tout à fait nouveaux, sur lesquels on ne possédait que des données fausses; on avait tort de les considérer comme éminemment peu stables : ils craignent bien moins la chaleur que l'humidité.

Par leurs caractères, ils se rapprochent des éthers alcooliques de l'acide sulfocyanique et peuvent être également divisés en *vrais* et *iso*-sulfocyanates. D'après l'exemple que nous fournit la sulfocarbimide la mieux étudiée, ils paraissent aptes à se condenser pour donner des polymères.

Si ces corps résistent aux agents chimiques avec moins de force que les éthers de MM. Cahours et Hofmann, ils ont en retour l'avantage d'entrer plus facilement en combinaison. Peut-être arrivera-t-on aussi à les désulfurer convenablement et la science entrera alors en possession d'éthers cyaniques correspondants; si toutefois de semblables efforts demeurent stériles, je rappellerai qu'il est aujourd'hui facile de préparer les dérivés de ces derniers composés en remplaçant par de l'oxygène le soufre des

combinaisons sulfocyanogénées correspondantes; ainsi se trouve ouvert le domaine des urées mono et disubstituées à radicaux acides, des éthers, des acides carbamiques oxygénés, etc. On peut donc porter à plusieurs centaines les corps qui auront pour point de départ les éthers sulfocyaniques à radicaux acides.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DES CHLORURES DE MÉTALLOÏDES SUR LES SULFOCYANATES.

On a rangé dans une même famille :

1° Les acides anhydres;

2° Une série de composés organiques découverts par Gerhardt [1] et connus sous le nom d'*acides organiques anhydres*.

Plus récemment on a rattaché à ce genre d'acides certaines combinaisons qui me paraissent s'éloigner des véritables acides anhydres, avec lesquels on les confond souvent : je parle de certains oxydes et sulfures mixtes qui se rapprochent des composés précédents par la propriété qu'ils ont de s'hydrater en donnant également des acides.

Il n'entre pas dans ma pensée d'établir ici une discussion sur la constitution des acides anhydres et d'examiner si, sous certains points de vue, les types auxquels on les rapporte sont irréprochablement d'accord avec l'expérience. Je chercherai au contraire à éloigner de mon sujet toute controverse dogmatique, pour ne m'attacher qu'à l'interprétation naturelle des phénomènes que j'ai observés.

---

[1] GERHARDT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 285.

En 1861, M. Schützenberger [1] annonça l'existence de plusieurs composés remarquables, parmi lesquels je citerai un isomère singulier de l'acide monochloracétique, l'acétate de chlore et l'acétate d'iode, où l'iode manifesta une puissance de combinaison différente de celle qu'il a dans les iodures. Le premier de ces corps fut obtenu en unissant l'acide hypochloreux anhydre à l'acide acétique anhydre

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O+2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}O\right);$$

le second, résultat de l'action du protochlorure d'iode sur l'acétate d'argent,

$$3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)+3ICl=\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^3\\I\end{matrix}\right\}O^3+3AgCl.$$

Plus tard MM. Friedel et Ladenburg [2] préparèrent l'acétate de silicium

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^4\\Si\end{matrix}\right\}O^4$$

qu'on nomma aussi *anhydride mixte d'acétyle et de silicium.*

Enfin Linnemann [3] décrivit le sulfocyanate et le séléniocyanate de cyanogène

$$\left.\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right\}S,\quad\left.\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right\}Se.$$

Telle était jusqu'à présent la liste de cette classe particulière de composés ; je l'ai augmentée de trois termes, à la description desquels je passe immédiatement.

---

(1) SCHUTZENBERGER, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 359. — *Thèses de la Faculté des Sciences de Paris*, n° 249; 1863.

(2) FRIEDEL et LADENBURG, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 428.

(3) LINNEMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 36.

Sulfocyanate de silicium.

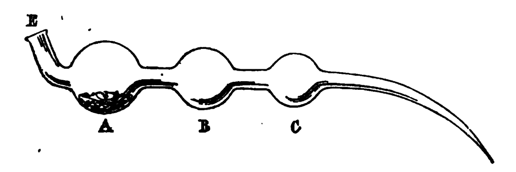
Ce corps prend naissance quand on fait réagir le chlorure de silicium sur le sulfocyanate de plomb.

$$2(CAzS)^2Pb + SiCl^4 = (CAzS)^4Si + 2PbCl^2$$

Pour le préparer, on introduit, dans un ballon soigneusement privé d'humidité et muni d'un réfrigérant à reflux, 65 parties de sulfocyanate de plomb sec, sur lequel on verse en une seule fois 18 parties de chlorure de silicium. La réaction ne tarde pas à se déclarer d'elle-même ; le chlorure de silicium entre en ébullition, puis disparaît complétement. Le tout se prend alors en une masse jaune, dure et légèrement pulvérulente, renfermant du chlorure de plomb, du sulfocyanate de silicium et le plus souvent un excès des deux corps mis en présence.

Le contenu du ballon, grossièrement concassé dans un mortier de porcelaine chaud, est introduit dans un flacon bouché à l'émeri, afin de le soustraire à l'action ultérieure de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère.

C'est de ce produit brut qu'on retire par distillation le sulfocyanate de silicium. A cet effet, dans un tube étiré en pointe à l'une de ses extrémités et dans l'axe duquel sont soufflées plusieurs boules, on fait passer, par la tubulure E



dans la boule A, 10 à 12 grammes de la substance dont il vient d'être parlé, et, après avoir enlevé au chalumeau cette tubulure, on chauffe progressivement la matière à feu nu,

tout en maintenant à 100 degrés les autres portions de l'appareil. Les gaz et l'excès de chlorure de silicium s'échappent par la pointe effilée; puis un liquide huileux, légèrement coloré en jaune, apparaît et vient se condenser dans la boule B, où il se solidifie promptement.

Si l'on tient à purifier le composé obtenu, il faut le soumettre à une seconde distillation; on détache par un second trait au chalumeau la boule A du reste de l'appareil en évitant la rentrée de l'air et l'on recueille le produit rectifié dans la troisième ampoule, que l'on scelle à ses deux extrémités.

Soumis à l'analyse avec les précautions que réclame son altérabilité à l'air humide, ce corps a fourni les chiffres suivants :

a. Matière employée...........	0,367
Eau......................	0,000
Acide carbonique...........	0,224
b. Matière employée...........	0,184
Azote....................	33^{cc},2
Pression..................	764^{mm}
Température...............	15°
c. Matière employée...........	0,221
Sulfate de baryum..........	0,753
d. Matière employée...........	0,225
Silice calcinée............	0,052

d'où la composition centésimale :

	Trouvée.	$(CAzS)^4Si$.
C................	18,08	18,46
Az...............	21,12	21,54
S................	48,99	49,24
Si...............	10,78	10,76
		100,00

Ces résultats mènent à la formule

$$(CAzS)^4Si$$

où, de même que dans la plupart de ses combinaisons, le silicium se montre tétratomique.

Ce sulfocyanate cristallise par voie de fusion en longs prismes incolores, rappelant par leur forme et leur disposition les cristaux d'acétamide. Il fond à 142 degrés et bout vers 300 degrés, sans trace de décomposition; sa vapeur brûle au contact de l'air avec une flamme lilas, en donnant un dépôt et des fumées blanches de silice; surchauffée en vase clos, elle prend feu spontanément en arrivant au contact de l'atmosphère. Si l'on dirige cette vapeur à travers un tube chauffé au rouge, elle se décompose en fournissant du sulfure de carbone.

Le sulfocyanate de silicium est complétement insoluble dans l'éther anhydre, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine et le pétrole; son meilleur dissolvant est l'acide sulfocyanique en solution benzénique qui l'abandonne par évaporation lente en petits prismes rectangulaires.

Ce corps se conserve assez bien dans l'air sec; il se dépose néanmoins sur la paroi intérieure des vases scellés qui le renferment une substance jaune persulfocyanogénée d'une nature complexe. Mais, en présence des moindres traces d'eau, il exhale des vapeurs piquantes d'acide sulfocyanique, et laisse un résidu de silice qui conserve la forme des cristaux primitifs; il tache en rouge [1] le liége, le papier, la peau, etc.

---

[1] On a attribué au fer disséminé dans les cellules animales et végétales la coloration qu'elles acquièrent par l'action de l'acide sulfocyanique.

On lit dans Berzélius (*Traité de Chimie*, t. I, p. 792, 2e édition française) : « L'acide rhodanhydrique rougit même par le contact avec des corps d'origine organique, tels que du papier, du liége, etc., *à cause de l'oxyde de fer* que ces corps contiennent ». Gerhardt (*Traité de Chimie organique*, t. I, p. 432) répète la même chose, et cette phrase se retrouve presque textuellement dans beaucoup d'ouvrages classiques. Or, s'il est vrai que l'acide sulfocyanique soit le réactif le plus sensible des sels de

Exposé à l'air, il perd en quelques minutes tout l'acide

---

fer au maximum, il est également certain qu'il rougit une foule de substances qui n'en contiennent pas du tout. Il me paraît utile de combattre une manière de voir tacitement adoptée et qui n'a été, que je sache, l'objet d'aucune réfutation.

Si l'on dépose sur une feuille de papier, exempt de fer, une goutte d'acide sulfocyanique anhydre, ou mieux un fragment de silice imbibé de cet acide, on observe la production immédiate d'une tache *rouge carmin* très-étendue, causée par les vapeurs sulfocyaniques qui se répandent régulièrement autour du point central d'où elles émanent, et l'on obtient une teinte uniformément dégradée.

Avec une solution peu concentrée d'acide sulfocyanique, il n'en est pas de même : l'eau retient avec énergie les vapeurs acides, et ce n'est que lorsque cette eau a disparu en majeure partie que la place occupée par le liquide se colore très-fortement. Quelle que soit d'ailleurs l'origine de la coloration rouge obtenue, elle disparaît spontanément à l'air libre; on accélère cette décoloration par l'application d'une douce chaleur ou par une diminution de pression du milieu ambiant.

Ces remarques prouvent que la durée de la teinte produite par l'acide sulfocyanique est fonction :

1° De la quantité de vapeurs acides condensées;

2° De la température;

3° De la hauteur barométrique, et j'ajouterai de l'état hygrométrique et du pouvoir hygroscopique du corps rougi.

Je passe à des expériences d'un autre genre.

Toute substance exempte de fer, rougie par l'acide sulfocyanique, est acide; elle ne redevient neutre que quand la teinte a disparu.

Cette même substance perd rapidement sa coloration quand on la plonge dans l'eau pure.

Les émanations ammoniacales agissent plus soudainement; les vapeurs chlorhydriques font revivre la couleur rouge, le gaz ammoniac la fait de nouveau disparaître, et ainsi indéfiniment.

Si le papier ou la substance contient un peu de fer, il donne sous l'action de l'acide sulfocyanique une coloration persistante jaune rougeâtre et non rouge carmin.

Je crois donc avoir le droit d'affirmer qu'à la manière de l'iode, l'acide sulfocyanique possède la propriété de tacher un grand nombre de matières organiques, telles que le liége, le bois, le coton, la peau, la corne, etc., peut-être en formant avec elles des combinaisons d'une grande instabilité, de plus que la coloration fugitive qui apparaît dans ce cas est tout à fait indépendante du fer qui s'y trouve répandu.

Toutes les fois qu'on emploiera à la recherche du fer un sulfocyanate alcalin en présence d'une liqueur acide et de quelques poussières organiques, on obtiendra une couleur rouge, qu'on aurait tort d'attribuer à ce métal.

sulfocyanique auquel il peut donner naissance, et la silice qu'il abandonne n'a pas de saveur acide appréciable.

Ce corps n'est donc pas maniable dans les conditions habituelles; mais sa grande stabilité sous l'action de la chaleur permet de le transporter par voie de distillation dans l'intérieur des ampoules où l'on désire l'introduire.

Le sulfocyanate de silicium traité par l'eau s'hydrate sans violence et sans aucun phénomène visible; il donne de la silice compacte et de l'acide sulfocyanique

$$(CAzS)^4Si + 2H^2O = 4CAzSH + SiO^2.$$

Une solution de potasse le dissout lentement à froid, rapidement à chaud, en se chargeant de silicate et de sulfocyanate de potassium.

$$(CAzS)^4Si + 8KOH = SiO^4K^4 + 4CAzSK + 4H^2O.$$

L'ammoniaque aqueuse le décompose instantanément avec une grande élévation de température et formation de silice gélatineuse et de sulfocyanate d'ammonium.

Les acides faibles ou concentrés le détruisent en donnant de la silice, de l'acide sulfocyanique et une substance jaune amorphe, qui possède les propriétés du persulfocyanogène.

Le gaz ammoniac sec ne paraît pas agir sur ce sulfocyanate, j'attribue le faible transport de silice neigeuse et la production du sulfhydrate d'ammoniaque que l'on observe dans cette expérience à la présence d'un peu d'humidité retenue obstinément par le gaz ammoniac et les parties de l'appareil.

L'alcool absolu dissout rapidement le sulfocyanate de silicium avec mise en liberté d'acide sulfocyanique, formation de silicate d'éthyle et de composés à odeur fétide, dont je n'ai pas encore entrepris l'étude.

Enfin ce nouveau sulfocyanate est remarquable par sa stabilité sous l'action de la chaleur; il résiste encore à la

température de 400 degrés et partage cette propriété avec les sulfocyanates alcalins, qui, eux aussi, peuvent subir quelque temps le rouge sombre sans se décomposer.

Sulfocyanate de phosphore.

Le trichlorure de phosphore n'agit pas à la température ordinaire sur les sulfocyanates insolubles; j'en excepte pourtant celui de mercure ; mais, entre 50 et 60 degrés, il les attaque avec une énergie peu commune. La chaleur dégagée dans cette réaction est telle qu'un thermomètre placé à plusieurs centimètres du mélange s'élève en quelques secondes au delà de 200 degrés [1], et une portion de la masse se carbonise; en même temps il passe à la distillation du chlorure de phosphore, du sulfure de carbone et un peu de sulfocyanate de phosphore ; je ne parlerai pas des gaz qui se dégagent aussi à cet instant et qui sont fort nombreux : on y rencontre du cyanogène et même des hydrogènes phosphorés dont la présence occasionne des explosions au moment de l'ouverture des appareils.

Il devenait indispensable de modérer cette action profonde et compliquée. En diluant le chlorure de phosphore dans l'éther anhydre ou dans tout autre liquide inerte, il perd la propriété d'attaquer les sulfocyanates métalliques. Il restait pour dernière ressource à étendre les sulfocyanates dans un excipient solide, tel que le verre pulvérisé ou le sable fin. L'expérience a montré qu'on parvenait

(1) Ce fait n'est pas isolé. Dans des recherches qui ne sauraient trouver ici leur place, j'ai observé des combinaisons s'effectuant avec une violence inouïe. Par exemple, l'épichlorhydrine, qui est sans action sur le sulfocyanate de plomb avant 80 degrés, l'attaque si vivement vers 85 et 86 degrés que le tout entre presque en incandescence et se boursoufle en un charbon friable, tandis qu'il distille sous forme de vapeurs blanches fort épaisses une huile d'une odeur alliacée des plus désagréables.

ainsi à amortir de la façon la plus efficace la violence de la réaction.

Voici d'ailleurs exactement la marche à suivre dans cette préparation :

Dans un ballon contenant 5 parties de sulfocyanate de plomb mélangé à son poids de sable bien sec, on ajoute 1 partie de trichlorure de phosphore purgé de vapeurs chlorhydriques, puis le tout est chauffé quelque temps au bain-marie. La décomposition s'effectue alors avec tranquillité, et la masse, qui d'abord semblait à peine humectée, acquiert une consistance pâteuse demi-fluide.

En cet état, on l'introduit dans un tube à analyse élémentaire, long de 25 à 30 centimètres et fermé à une extrémité, en ayant soin de ne pas l'y tasser. Lorsque ce tube est chargé sur une longueur de 15 centimètres, on enfonce un tampon d'amiante, afin de maintenir la matière dans les limites voulues; puis l'extrémité ouverte du tube est effilée en pointe longue et oblique.

Tout est prêt pour la distillation qui exige des précautions particulières dans le détail desquelles je ne puis m'étendre longuement. Le tube, légèrement incliné, est modérément chauffé à feu nu, de manière à faire refluer les produits liquides dans un récipient adapté à la pointe effilée. L'opération doit être conduite avec lenteur, ou sinon on s'expose à brûler le sulfocyanate de phosphore et à ne recueillir que du sulfure de carbone.

Dans des mains exercées, 7 grammes de trichlorure de phosphore fournissent 10 à 12 grammes d'un produit liquide, renfermant 7 à 8 grammes de sulfocyanate de phosphore et 3 à 4 grammes d'un mélange de chlorure phosphoreux et de sulfure de carbone. On chasse complétement ces derniers composés en portant le produit distillé à 200 degrés dans un bain d'huile; le liquide restant est traité par l'eau froide et séché sur le chlorure de calcium.

La formule de ce corps a été établie par les analyses suivantes :

a.	Matière employée	$0^{gr},429$
	Acide carbonique	$0^{gr},235$
b.	Matière employée	$0^{gr},146$
	Azote	24^{cc}
	Pression	761^{mm}
	Température	$16°$
c.	Matière employée	$0^{gr},233$
	Sulfate de baryum	$0^{gr},780$
d.	Matière employée	$0^{gr},324$
	Pyrophosphate de magnésie	$0^{gr},181$

d'où la composition centésimale :

	Trouvée.	$(CAzS)^3Ph$.
C	16,44	17,57
Az	19,38	20,48
S	46,01	46,82
Ph	15,78	15,13
		100,00

qui mène à la formule

$$(CAzS)^3Ph.$$

Le sulfocyanate de phosphore distille difficilement sous la pression ordinaire ; il entre en ébullition entre 260 et 270 degrés; à une température plus élevée, il se décompose en donnant du sulfure de carbone et un résidu charbonneux exhalant des vapeurs sulfocyaniques. Cependant on parvient à le volatiliser sans altération en le chauffant en faible quantité dans des ampoules de petites dimensions, soufflées dans l'axe d'un tube.

Les vapeurs du sulfocyanate de phosphore sont inflammables, elles brûlent avec une flamme blanche éclairante ; dans certaines conditions de température, elles sont même spontanément inflammables. Cela tiendrait-il à la présence

d'une bulle d'hydrogène phosphoré? Je ne puis l'affirmer, car dans aucun cas je n'ai pu percevoir l'odeur qui caractérise si bien ce dernier composé.

Le sulfocyanate de phosphore est liquide à la température ordinaire; il conserve encore sa fluidité à —20 degrés; sa densité, prise à 18 degrés, a été trouvée égale à 1,625. L'air ne l'altère pas sensiblement; à froid, l'eau ne le décompose que très-lentement; son odeur, faible et indéfinissable à la température ordinaire, est d'une âcreté sans égale à son point d'ébullition; ses vapeurs occasionnent des maux de tête, et l'on doit certainement les considérer comme vénéneuses. Répandu sur la peau, le sulfocyanate de phosphore n'y détermine aucune rubéfaction, il est dépourvu de causticité. Il se dissout dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone.

L'eau le dédouble en acide phosphoreux et en acide sulfocyanique

$$(CAzS)^3Ph + 3H^2O = 3CAzSH + PhO^3H^3.$$

Les acides, l'ammoniaque aqueuse, les alcalis le dédoublent pareillement.

Ce corps trouve naturellement sa place à côté du sulfocyanate de silicium, dont il ne diffère que par ses propriétés physiques et une plus grande stabilité à l'air humide.

Sulfocyanate d'arsenic.

Le chlorure d'arsenic $AsCl^3$, bouillant à 134 degrés, donne avec le sulfocyanate de plomb une combinaison solide comparable au sulfocyanate de silicium, mais plus difficile à isoler : ce n'est qu'avec de grandes précautions que j'ai pu en obtenir à la fois quelques centigrammes. A cet effet, on projette dans l'intérieur d'un petit tube de verre fermé à une extrémité quelques fragments de la matière

brute provenant de l'action directe du chlorure d'arsenic sur un sulfocyanate métallique [1]; puis l'on chauffe lentement cette substance à feu nu ou au bain de sable. Vers 400 degrés, quelques gouttes huileuses se condensent dans la partie antérieure du tube, et bientôt après on voit apparaître un sublimé jaune rougeâtre, très-abondant, de sulfure d'arsenic. Il est probable qu'en présence de substances étrangères le sulfocyanate d'arsenic ne résiste pas à une température si élevée; cette expérience répétée sur plus de matière n'a donné que des résultats négatifs. Il ne pouvait en être autrement, car, même dans l'opération dont je viens parler, la surface des fragments de matière brute donne déjà des sulfures d'arsenic, tandis que leur intérieur n'a pas atteint le point de volatilisation du sulfocyanate.

Les gouttes huileuses qui ont d'abord distillé se prennent en cristaux rappelant ceux du chlorhydrate d'ammoniaque.

En soumettant à un dosage d'arsenic le produit soigneusement rectifié de sept à huit opérations, j'ai obtenu un chiffre se rapprochant suffisamment de celui que l'on déduit théoriquement de la formule

$$(CAzS)^3 As.$$

	Trouvé.	Calculé.
As.............	31,28	30,11

Mais ce qui rend indubitable la formation du sulfocyanate d'arsenic, c'est la décomposition que ces cristaux éprouvent en présence de l'eau et des alcalis.

$$(CAzS)^3 As + 3H^2O = 3CAzSH + AsO^3H^3.$$

(1) Une douce température suffit pour déterminer la double décomposition. La réaction une fois commencée continue d'elle-même avec un dégagement de chaleur considérable, le chlorure d'arsenic entre en ébullition; il est donc indispensable de s'entourer de précautions, autant pour se soustraire aux vapeurs arsénicales que pour éviter des pertes considérables de chlorure d'arsenic.

Chauffés dans un courant de vapeur d'eau, ils donnent de l'acide sulfocyanique et de l'acide arsénieux; portés vivement au rouge, ils fournissent du sulfure de carbone.

Les difficultés qui entourent la préparation de ce corps ne m'ont pas permis d'en faire une étude détaillée; d'après de nombreux essais, je crois qu'on ne pourra l'obtenir en quantité notable que lorsqu'on aura découvert son dissolvant; malheureusement, il est complétement insoluble dans l'éther, le chloroforme, le chlorure et sulfure de carbone, la benzine et le pétrole; la benzine saturée de vapeurs sulfocyaniques ([1]) a la propriété d'en dissoudre une faible quantité.

Mais un procédé d'extraction basé sur cette propriété n'a rien de pratique.

Le chlorure d'iode, versé goutte à goutte sur les sulfo-

([1]) J'ai souvent cherché à préparer l'acide sulfocyanique parfaitement pur dans le dessein d'étudier ses propriétés mal connues et de déterminer notamment son point d'ébullition, que Vogel place à 102 degrés et Hermès à 85 degrés; malgré toutes sortes de soins, la plupart des échantillons que j'ai obtenus conservaient à peine leur limpidité pendant quelques minutes, et, quand on tentait de les distiller, ils ne tardaient pas à se prendre en une masse jaune persulfocyanogénée, ce qui a constamment entravé mes recherches.

J'indiquerai ici le procédé qui m'a permis de saturer de vapeurs sulfocyaniques certains liquides inertes, tels que l'éther, l'alcool absolu, la benzine. Dans ces derniers liquides refroidis et tenant en suspension du sulfocyanate de mercure, on dirige un courant d'hydrogène sulfuré; le tout filtré donne une solution riche en acide sulfocyanique anhydre d'une grande activité. Si le courant d'hydrogène sulfuré n'a pas été assez prolongé, le liquide filtré donne à chaud un précipité jaune et, par évaporation, un corps magnifiquement cristallisé, qui n'est autre que le composé mentionné par Hermès, et dont la formule trouvée par lui est

$$(CAzS)^2Hg + 2CAzSH.$$

L'alcool absolu ne se combine pas plus à froid qu'à 100 degrés à l'acide sulfocyanique; il faut donc chercher par d'autres moyens la préparation des éthers sulfo-allophaniques.

cyanates métalliques, donne lieu à de faibles explosions accompagnées d'un abondant dégagement de vapeurs violettes. On peut modérer la réaction en ajoutant du sable fin au sulfocyanate; néanmoins, la combinaison de l'iode avec l'acide sulfocyanique n'a pu être obtenue à l'état de pureté; elle est solide, volatile et fort peu stable.

Les chlorures liquides d'étain et d'antimoine réagissent sur le sulfocyanate de plomb en vase clos vers 140 degrés. Il y a double décomposition et probablement formation des sulfocyanates stannique et antimonique encore inconnus

$$(CAzS)^4Sn, \ (CAzS)^5Sb.$$

Ils sont insolubles et ne distillent pas; leurs analyses n'ont pu être faites.

Cependant, quand on traite ces composés impurs par l'eau bouillante, on peut constater la présence de l'acide sulfocyanique et la production, d'un côté de l'acide stannique gélatineux SnO^3H^2, et de l'autre côté d'un acide ou d'un oxyde d'antimoine dont la formule n'a pas été exactement déterminée.

Enfin, d'après des expériences encore incomplètes, je puis affirmer que le bromure de bore réagit également sur le sulfocyanate de plomb en donnant un sulfocyanate de propriétés analogues à celles du sulfocyanate de silicium, qui reste l'un des types le mieux définis de cette nouvelle série de composés.

Les exemples que j'ai cités dans cette dernière partie de mes recherches tendent à généraliser les faits que MM. Schützenberger, Friedel, Ladenburg et Linnemann avaient déjà signalés à l'attention des savants.

Si l'on avait cru devoir placer au rang des exceptions remarquables les acétates de chlore, d'iode, de silicium, il me semble qu'on devrait les considérer aujourd'hui comme les premiers termes d'une nombreuse classe de sels.

En terminant ce Mémoire, je donnerai la liste des composés nouveaux dont j'ai pu réaliser les synthèses.

Parmi les éthers sulfocyaniques à radicaux acides, j'ai isolé :

1° Le sulfocyanate d'acétyle;
2° Le sulfocyanate de butyryle;
3° La benzoylsulfocarbimide;
4° La métabenzoylsulfocarbimide;
5° La salicylsulfocarbimide.

Par l'action de l'ammoniaque et des amines sur les composés précédents, j'ai obtenu :

1° La salicylsulfo-urée;
2° La benzoyléthylsulfo-urée;
3° La phénylacétylsulfo-urée et ses sels;
4° La phénylbenzoylsulfo-urée et son dérivé nitré;
5° La benzylbenzoylsulfo-urée;
6° La paracrésylbenzoylsulfo-urée;
7° La naphtylbenzoylsulfo-urée.

Par l'action des alcools et phénols sur ces mêmes éthers, j'ai préparé :

1° Le benzoylsulfocarbamate de méthyle et ses dérivés potassé et sodé;

2° Le benzoylsulfocarbamate d'amyle et son dérivé potassé;

3° Le benzoylsulfocarbamate de phényle.

Enfin, dans la Chimie minérale, j'ai obtenu :

1° Le sulfocyanate de silicium;
2° Le sulfocyanate de phosphore;
3° Le sulfocyanate d'arsenic.

ce qui porte à vingt-quatre le chiffre des corps nouveaux que j'ai préparés pour la première fois. J'ai omis dans cette énumération la benzoylsulfo-urée et le benzoylsulfocarbamate d'éthyle, quoique les procédés d'obtention que j'en

publie aujourd'hui soient de beaucoup supérieurs au procédés indirects ou défectueux qui permettaient de les isoler. J'ai également écarté de cette liste les composés sur la nature desquels on pouvait élever quelques doutes et dont l'histoire, pour être complète, demandait de nouvelles recherches.

Je saisis avec empressement cette occasion pour remercier M. Schützenberger des conseils qu'il m'a donnés pendant l'exécution de ce travail, fait au laboratoire de la Sorbonne, à l'époque où ce savant chimiste en était directeur.

RECHERCHES SYNTHÉTIQUES SUR LA SÉRIE URIQUE;

PAR M. E. GRIMAUX.

Mémoire couronné par l'Académie royale des Sciences de Belgique.

L'acide urique, découvert par Scheele en 1776, n'a été véritablement étudié que par Liebig et Wöhler. Le résultat de leurs longues recherches fut publié en 1838 ([1]), dans un Mémoire classique où l'on ne saurait trop admirer la précision avec laquelle ils distinguèrent ces dérivés si nombreux, si difficiles à manier en raison de leur instabilité ou de leur facile transformation sous l'influence des réactifs. Et, si Liebig et Wöhler n'ont pas épuisé le sujet, du moins ont-ils laissé peu à faire à leurs successeurs dans l'étude des dérivés immédiats de l'acide urique.

Gregory ([2]), Schlieper ([3]), etc., développèrent divers points de l'histoire de ces corps, mais c'est surtout

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 225; 1838.
([2]) GREGORY, *Philosophical Magazine*, t. XVIII, p. 550, et t. XXIV, p. 186; 1845.
([3]) SCHLIEPER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 253; t. LVI, p. 1; t. LVII, p. 214.

Baeyer ([1]) qui fit sur ce sujet les recherches les plus étendues; il découvrit de nouveaux termes de la série urique, donna à tous des formules rationnelles et les rattacha ainsi au groupe des urées composées.

L'étude analytique des dérivés uriques était ainsi complétée, mais le problème de leur synthèse, tenté plusieurs fois, n'avait donné jusqu'à ces derniers temps que de faibles résultats.

Malgré leur poids moléculaire peu élevé, non-seulement l'acide urique et ses congénères, xanthine et sarcine, mais encore leurs dérivés d'une structure plus simple, n'ont pu être reproduits artificiellement.

J'ai cherché à combler cette lacune et à prouver par la synthèse ce que l'analyse nous avait appris de la constitution des dérivés uriques. Un succès complet n'a pas couronné ces tentatives; néanmoins je suis arrivé à former par synthèse totale les termes de la série parabanique (acide parabanique, allantoïne) et à produire artificiellement des corps d'une constitution analogue à celle des dérivés uriques et se rattachant à ceux-ci par des produits de dédoublement commun.

La première Partie de ce travail comprend des considérations théoriques sur la constitution probable des dérivés uriques et la déduction qu'on peut en tirer pour réaliser leur synthèse, ainsi que l'historique des recherches faites par divers chimistes dans cette voie.

La seconde Partie est consacrée à l'exposé de mes expériences et à la détermination de la constitution des corps que j'ai obtenus.

Enfin, dans une dernière Partie, je chercherai à établir la formule de constitution de l'acide urique, d'après les formules de ses produits de dédoublement.

([1]) Baeyer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 1 et 19, t. CXXX, p. 129; t. CXXXI, p. 291.

PREMIÈRE PARTIE.

DE LA CONSTITUTION ET DE LA SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS URIQUES.

—

§ I. — Constitution des dérivés uriques.

L'acide urique $C^5H^4Az^4O^3$ se dédouble dans deux sens différents par les oxydants, suivant les réactifs mis en jeu et les conditions de la réaction.

Par l'action ménagée de l'acide azotique ([1]), par l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique ([2]), par celle du brome, de l'iode ([3]), il donne de l'alloxane $C^4H^2Az^2O^4$, à laquelle se rattachent les différents corps onstituant la série alloxanique.

Par une action plus prolongée de l'acide azotique, il se convertit en acide parabanique $C^3H^2Az^2O^3$, auquel se rattachent également plusieurs dérivés formant la série parabanique.

C'est donc à ces deux termes principaux que se rapportent tous les dérivés de l'acide urique : c'est donc leur constitution qu'il faut déterminer pour connaître celle des corps des deux séries.

Gerhardt, se basant sur la transformation de l'acide parabanique en acide oxalique et urée par la fixation de 2 molécules d'eau,

$$\underbrace{C^3H^2Az^2O^3}_{\text{Acide parabanique.}} + 2\,H^2O = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{COAz^2H^4}_{\text{Urée.}}$$

rapprocha l'acide parabanique des imides et le considéra comme l'oxalate acide d'urée, moins de l'eau.

([1]) Liebig et Wöhler, Mémoire cité.

([2]) Schlieper, Mémoire cité.

([3]) Hardy, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. I, p. 445; 1864.

([4]) *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 419.

Malheureusement, ayant des vues erronées sur la formule de l'urée qu'il voulut rattacher à un hydrate d'ammonium, il ne put donner la théorie des composés uriques, et ses formules ne faisaient en rien prévoir la synthèse des corps de la série urique.

En 1864, M. Baeyer, dans une série de Mémoires qui contiennent un grand nombre de faits nouveaux et du plus haut intérêt, s'efforça de classer les nombreux dérivés uriques et de les représenter par des formules rationnelles. Développant l'idée de Gerhardt, il considéra tous les dérivés uriques comme formés par l'union de l'urée et des acides polyatomiques avec élimination d'un certain nombre de molécules d'eau, et donna à tous ces corps des formules rationnelles typiques; il arriva ainsi à ranger les composés uriques en trois classes :

1° Les *mono-uréides,* dans lesquels un radical diatomique, résidu d'un acide, est substitué à l'hydrogène de l'urée; tels sont : l'acide parabanique, qui devient l'oxalylurée; l'alloxane, qui n'est autre que la mésoxalylurée, car, en fixant 2 molécules d'eau sous l'influence des alcalis, elle se comporte comme l'acide parabanique et donne de l'urée et de l'acide mésoxalique :

$$\underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}} + 2H^2O = \underbrace{C^3H^2O^5}_{\text{Acide mésoxalique.}} + \underbrace{COAz^2H^4}_{\text{Urée.}}$$

2° Les *acides uramiques,* provenant des précédents par fixation d'une molécule d'eau. Ils renferment un résidu mono-atomique d'acide, substitué à un seul atome de l'hydrogène de l'urée.

Exemples : l'acide oxalurique $C^3H^4Az^2O^4$, l'acide alloxanique $C^4H^4Az^2O^5$.

A ces acides se rattachent des amides (*uramides* de Baeyer) : telle est l'oxaluramide $C^3H^3Az^2O^3(AzH^2)$.

3° Les *diuréides,* dont la molécule renferme 2 mo-

lécules d'urée et provenant soit de l'union de 2 molécules d'une mono-uréide : tel est l'acide hydurilique $C^8H^8Az^4O^6$; soit de la soudure de 2 molécules d'urée par l'intermédiaire d'un seul radical acide polyatomique, comme dans l'allantoïne $C^4H^6Az^4O^3$.

Quant aux acides dont les radicaux sont substitués à l'hydrogène de l'urée, ils renferment 2 ou 3 atomes de carbone. Les premiers donnent naissance à la série parabanique : ce sont l'acide oxalique $C^2H^2O^4$, l'acide glycolique $C^2H^4O^3$, l'acide glyoxylique $C^2H^2O^3$.

Les seconds, qui contribuent à former les dérivés alloxaniques, sont les acides mésoxalique $C^3H^2O^5$, tartronique $C^3H^4O^5$, malonique $C^3H^4O^4$.

Ainsi M. Baeyer, en ramenant à un petit nombre de termes communs les dérivés si complexes et si nombreux de la série urique, apporta la lumière dans cette question jusque alors si obscure.

Si nous transformons en formules de constitution les formules typiques de l'alloxane ou mésoxalylurée,

$$(C^3O^3)'' \, CO \, Az^2H^2$$

et de l'acide parabanique

$$(C^2O^2)'' \, CO \, Az^2H^2,$$

l'acide mésoxalique étant

$$\begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ CO \\ | \\ CO^2H, \end{array}$$

nous trouvons que l'alloxane anhydre est

$$C^4H^2Az^2O^4 = \begin{array}{l} CO - AzH \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad CO \\ CO \\ | \qquad\qquad\quad \\ CO - AzH \diagup \end{array}$$

ou hydratée, à 100 degrés,

$$C^4H^4Az^2O^5 = \begin{matrix} & CO-AzH & \diagdown & \\ & | & & \\ OH- & C-OH & & O. \\ & | & & \\ & CO-AzH & \diagup & \end{matrix}$$

De même l'acide parabanique ou oxalylurée devient

$$C^3H^2Az^2O^3 = \begin{matrix} CO-AzH & \diagdown \\ | & CO. \\ CO-AzH & \diagup \end{matrix}$$

De ces deux formules, nous pouvons déduire la constitution de presque tous les dérivés alloxaniques et parabaniques.

Il ne nous importe pas de discuter séparément la formule de chacun de ces dérivés, uréides, diuréides ou acides uramiques; j'y reviendrai seulement plus loin en ce qui concerne l'allantoïne. Pour le moment, nous avons voulu montrer seulement que les dérivés uriques sont, d'après Baeyer, de *véritables urées composées*, renfermant des *radicaux diatomiques d'acides*, et constituant des *chaînes fermées*.

Cette connaissance de la constitution des dérivés uriques était nécessaire pour entreprendre la recherche des méthodes propres à en réaliser la synthèse.

De plus, ces formules, reposant seulement sur des données analytiques et sur des analogies très-probantes, il est vrai, doivent être confirmées par la reproduction synthétique des corps.

§ II. — De la synthèse des dérivés uriques.

La première synthèse d'un dérivé urique est due à M. Baeyer. Par l'action de l'ammoniaque sur la bromacétylurée, il obtint l'hydantoïne $C^3H^4Az^2O^2$, qu'il avait déjà rencontrée dans les produits de dédoublement de l'acide

alloxanique et dans l'hydrogénation de l'allantoïne (¹). Jusqu'à présent ce procédé n'a pas été appliqué dans d'autres séries. Il est probable néanmoins qu'en traitant par le perchlorure de phosphore l'acide β-iodopropionique ou β-bromopropionique, on obtiendrait un chlorure qui donnerait, avec l'urée, une bromopropionylurée

$$CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2,$$

et cette urée serait convertie par l'ammoniaque en un homologue de l'hydantoïne.

Les dérivés uriques étant des urées substituées, à radicaux d'acides polyatomiques, y a-t-il lieu d'appliquer à leur préparation les procédés qui ont permis d'obtenir les urées à radicaux d'acides monobasiques? On sait que M. Zinin (²), en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'urée, a préparé l'acétylurée

$$\underbrace{CH^3\text{-}CO\text{-}Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\\text{d'acétyle.}}} + \underbrace{CO\,Az^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{CO\begin{matrix}\diagup AzH\,(CO\text{-}CH^3)\\ \diagdown AzH^2\end{matrix}}_{\text{Acétylurée.}} + HCl.$$

Il semblerait donc qu'on réaliserait la substitution des radicaux acides diatomiques au moyen des chlorures d'acides bibasiques suivant l'équation

$$R''Cl^2 + CO\,Az^2H^4 = CO\,Az^2H^2R'' + 2HCl,$$

R″ étant un radical diatomique d'acide bibasique; mais, en fait, la réaction se passe dans un autre sens.

Une seule molécule de chlorure d'acide réagit sur 2 molécules d'urée et donne des diuréides d'une constitution autre que celle des dérivés uriques. Le fait a été observé

(¹) Baeyer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 178.
(²) Zinin, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLIV, p. 57.

par M. E. Schmidt ([1]) avec le chlorure de carbonyle

$$COCl^2 + 2COAz^2H^4 = \underbrace{CO\begin{matrix}\diagup AzH-CO-AzH^2\\ \diagdown AzH-CO-AzH^2\end{matrix}}_{\text{Carbonyl-diurée.}} + 2HCl$$

et par M. Conrad ([2]) avec le chlorure de succinyle

$$C^4H^4O^2Cl^2 + 2COAz^2H^4 = \underbrace{C^4H^4O^2\begin{matrix}\diagup AzH-CO-AzH^2\\ \diagdown AzH-CO-AzH^2\end{matrix}}_{\text{Succinyl-diurée.}} + 2HCl.$$

M. Henry ([3]) a néanmoins réussi à unir l'urée avec une seule molécule d'un acide bibasique, en la traitant par le chlorure d'éthyloxalyle; il a ainsi obtenu l'oxalurate d'éthyle

$$\underbrace{\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\ |\\ CO-Cl\end{matrix}}_{\text{Chlorure d'éthyloxalyle.}} + COAz^2H^4 = \underbrace{\begin{matrix}CO-AzH-CO-AzH^2\\ |\\ CO^2C^2H^5\end{matrix}}_{\text{Oxalurate d'éthyle.}} + HCl.$$

Mais, quand même ce mode opératoire serait généralisé et qu'on préparerait le chlorure de maloxyléthyle, on arriverait, non aux uréides à chaînes fermées, mais seulement aux éthers des acides uramiques.

L'action directe des anhydrides d'acides monoatomiques donne également des urées composées : ainsi l'acétylurée $COAz^2H^3(C^2H^3O)$ se forme au moyen de l'anhydride acétique et de l'urée. Mais cette réaction ne peut être appliquée à la reproduction des dérivés uriques, car on ne connaît pas les anhydrides oxalique, malonique, tartronique ou mésoxalique. Avec les acides plus riches en carbone,

---

([1]) E. SCHMIDT, *Journ. f. pr. Chem.*, t. V, p. 35.
([2]) CONRAD, *Journ. f. pr. Chem.*, t. IX, p. 300.
([3]) HENRY, *Deuts. chem. Geselsch.*, 1871, t. IV, p. 644.

dont on a isolé les anhydrides, elle donne un acide uramique; l'anhydride succinique a fourni à M. Pike (¹) l'acide succinurique.

$$\underbrace{\begin{matrix}CO\\|\\C^2H^4\\|\\CO\end{matrix}\!\!>O}_{\text{Anhydride succinique.}} + COAz^2H^4 = \underbrace{\begin{matrix}CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2\\|\\C^2H^4\\|\\CO^2H\end{matrix}}_{\text{Acide succinurique.}}$$

Un mode plus général d'obtention des urées composées consiste à unir l'acide cyanique à une ammoniaque composée (Wurtz). Ce procédé, analogue à la synthèse de l'urée par l'acide cyanique et l'ammoniaque, peut se réaliser de plusieurs façons, soit par l'union directe de l'acide cyanique et de l'amine, soit par l'action d'un sel de l'amine sur le cyanate de potasse, soit par la fusion de l'urée avec l'amine.

En appliquant ce procédé aux amines de fonction mixte, comme le glycocolle, Heintz (²) a obtenu de l'hydantoïne qu'il n'a pu isoler à l'état de pureté, mais qu'il a convertie en acide hydantoïque. Griess (³) a confirmé cette expérience, et Wislicenus (⁴) a préparé l'acide hydantoïque au moyen du sulfate de glycocolle et du cyanate de potasse.

Le même procédé a permis à Urech (⁵) de préparer la lactylurée, homologue de l'hydantoïne et isomère de la

---

(1) Pike, *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 1104; 1873.

(2) Heintz, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 65; 1865.

(3) Griess, *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. II, p. 106.

(4) Wislicenus, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 103; 1873.

(5) Urech, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 99; 1873.

méthylhydantoïne

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH\text{-}AzH \\ | \\ CO\text{-}AzH \end{matrix}\!\!\!>CO}_{\text{Lactylurée.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} CH\text{-}AzH\,(CH^3) \\ | \\ CO\text{-}AzH \end{matrix}\!\!\!>CO}_{\text{Méthylhydantoïne.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} CH^2\text{-}AzH \\ | \\ CO\text{-}AzH \end{matrix}\!\!\!>CO}_{\text{Hydantoïne.}}$$

Cette action de l'urée sur les acides amidés donne avec l'asparagine des corps intéressants, qui seront décrits dans la deuxième Partie de ce travail et qui, par leurs produits de dédoublement, se rattachent à la série urique.

Enfin l'isoalanine, traitée de la même manière, doit fournir un nouvel homologue de l'hydantoïne appartenant à la série de l'alloxane

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^2AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}}_{\substack{\text{Isoalanine.} \\ \text{(Acide } \beta\text{-amido-} \\ \text{propionique.)}}} + COAz^2H^4 = H^2O + AzH^3 + \underbrace{\begin{matrix} CH^2\text{-}AzH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO\text{-}AzH \end{matrix}\!\!\!>CO}_{\substack{\text{Éthylène} \\ \text{lactylurée.}}}$$

J'ai commencé des expériences avec ce corps.

Puisque l'acide cyanique se combine aux ammoniaques composées, ne se combinerait-il pas aux amides ou aux imides ? On aurait ainsi un procédé général d'obtention des urées renfermant un résidu diatomique acide, substitué à 2 atomes d'hydrogène d'une seule molécule d'urée. Mais les expériences tentées dans ce sens ont été négatives. Ainsi M. Finck (1), en faisant réagir l'acide cyanique sur l'urée, a obtenu non le biuret, mais principalement du cyanurate d'urée; de même l'oxaméthane, qui aurait pu donner l'oxalurate d'éthyle, m'a fourni un isomère, le cyanurate d'oxaméthane (2); la succinamide ne se com-

(1) Finck, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 495.
(2) E. Grimaux, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXI, p. 153.

bine pas non plus avec l'acide cyanique, comme l'a constaté M. Menschutkine (1).

Néanmoins, M. Carstanjen (2) a réussi à obtenir l'oxaluramide par une réaction analogue, en chauffant un mélange d'urée et d'oxaméthane :

$$\underbrace{\begin{matrix} CO\text{-}AzH^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Oxaméthane.}} + \underbrace{CO\begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Urée.}} = \underbrace{\begin{matrix} CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \\ | \\ CO\text{-}AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Oxaluramide.}} + \underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool.}}$$

Enfin, pour terminer ce qui a trait à la synthèse des dérivés uriques, en dehors de mes propres expériences, citons le travail de MM. Emmerling et Jacobsen. Ces chimistes identifient avec l'acide mycomélique, sans preuves suffisantes selon moi, un corps qui renferme

$$2C^4H^4Az^4O^2 + H^2O$$

et qui prend naissance dans l'action de l'eau bouillante sur l'*hydrazulmoxine*, provenant elle-même de la réaction du cyanogène sur l'ammoniaque (3).

Mes recherches sur la synthèse des dérivés uriques comprennent : 1° la transformation de l'acide oxalurique en acide parabanique ; 2° l'action des acides acétoniques et aldéhydiques sur l'urée ; 3° l'étude des composés (uréides maliques) que fournit l'asparagine en réagissant sur l'urée.

L'exposé de ces expériences forme la deuxième Partie de ce Mémoire.

---

(1) Menschutkine, *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XXI, p. 322.

(2) Carstanjen, *Journ. f. pr. Chem.*, nouvelle série, t. IX, p. 143 ; 1874.

(3) Emmerling et Jacobsen, *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 947.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

CHAPITRE PREMIER.

§ I. — Transformation de l'acide oxalurique en acide parabanique.

L'acide parabanique étant le terme le moins complexe de la série urique, c'est par sa reproduction synthétique que cette série de recherches a été commencée.

Puisque M. Henry venait d'obtenir l'éther oxalurique, il s'agissait tout d'abord de voir si l'acide oxalurique se convertirait en acide parabanique, ces deux corps ne différant que par les éléments de l'eau :

$$\underbrace{C^3H^4Az^2O^4}_{\text{Acide oxalurique.}} \qquad \underbrace{C^3H^2Az^2O^3}_{\text{Acide parabanique.}}$$

D'après la constitution de l'acide oxalurique, qui me paraît devoir être représenté par la formule

$$\begin{array}{l} CO-AzH-CO-AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

ce corps renferme un groupe CO^2H; par conséquent, il peut donner, avec les chlorures de phosphore, un chlorure

$$\begin{array}{l} CO-AzH-CO-AzH^2 \\ | \\ COCl. \end{array}$$

Comme, d'autre part, il se trouve dans la même molécule un groupe AzH^2, le groupe $COCl$ doit réagir, éliminer HCl, et le produit sera de l'acide parabanique.

Ces vues théoriques ont été confirmées par l'expérience.

L'acide oxalurique bien desséché est arrosé de 3 fois

son poids d'oxychlorure de phosphore, et le mélange est porté au bain d'huile à une température de 200 degrés. Après l'expulsion de l'oxychlorure de phosphore, cette température est maintenue jusqu'à ce que la masse ne dégage plus trace d'acide chlorhydrique.

On traite le contenu du ballon par l'eau tiède, qui dissout facilement le tout, tandis que l'acide oxalurique est presque entièrement insoluble dans l'eau, on filtre la solution pour la débarrasser d'une petite quantité de matière brune en suspension, et on l'évapore au bain-marie. Elle laisse un résidu cristallin, coloré en brun rouge que l'on comprime entre des doubles de papier buvard et que l'on redissout dans l'alcool bouillant, pour séparer un faible résidu rouge amorphe. La solution alcoolique étant évaporée à siccité, les cristaux sont purifiés par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante.

Le corps ainsi obtenu présente tous les caractères de l'acide parabanique. Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool et s'en sépare en lames brillantes, allongées, d'une saveur acide. Il décompose le carbonate de calcium à l'ébullition, pour donner un sel peu soluble à froid, présentant l'aspect de l'oxalurate de calcium. Il n'est pas sensiblement altéré par une température de 200 degrés. Fortement chauffé, il se décompose en donnant un sublimé blanc, des vapeurs piquantes d'acide cyanique, et laissant un résidu de charbon.

Ses solutions ne troublent pas l'acétate de calcium; chauffées avec de la potasse, elles dégagent de l'ammoniaque, et la liqueur sursaturée par l'acide acétique précipite abondamment les sels de calcium. Avec l'azotate d'argent, elles donnent un précipité blanc insoluble.

A l'analyse, ce corps a donné les résultats suivants :

I.	Matière....................	0,3095
	Acide carbonique...........	0,354
	Eau......................	0,051

II. Matière	0,2688
Azote	$54^{cc},00$
Température	$9^{o},5$
Hauteur barométrique	$766^{mm},4$

	Trouvé.	Calculé. $C^6H^2Az^2O^6$
C	31,15	31,57
H	1,83	1,75
Az	24,48	24,56
O	.....	42,12
		100,00

Le dérivé diargentique a été obtenu par addition d'azotate d'argent à la solution d'acide parabanique; le dosage d'argent a donné 63,5 pour 100.

Suivant Liebig et Wöhler, le parabanate d'argent serait anhydre et aurait pour formule $C^6Az^2O^6Ag^2$, et renfermerait 65,9 pour 100 d'argent. Strecker admet que ce sel retient à 100 degrés une demi-molécule d'eau qu'il perdrait à 145 degrés; séché à 100 degrés, il contiendrait donc 64,1 pour 100 d'argent. M. Menschutkine vient de montrer dans des recherches récentes que le parabanate diargentique séché dans le vide renferme une molécule d'eau, ce qui correspond à une teneur de 62,42 pour 100; au-dessus de 100 degrés, ce sel perd progressivement de l'eau, mais sans se déshydrater entièrement à 145 degrés, ainsi que l'avait annoncé Strecker.

§ II. — Constitution de l'acide parabanique (oxalylurée).

L'acide parabanique représente, comme le disait Gerhardt, de l'oxalate d'urée, moins 2 molécules d'eau. Il est donc comparable aux amides, d'où sa formule peut

être dérivée de celle de l'oxalate d'urée

$$\underbrace{\begin{matrix} CO^2H-AzH^2 \\ | \\ CO^2H-AzH^2 \end{matrix} \Big\rangle CO}_{\text{Oxalate d'urée.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} CO-AzH \\ | \\ CO-AzH \end{matrix} \Big\rangle CO}_{\text{Acide parabanique.}}$$

et l'acide parabanique nous apparaît comme une oxalylurée.

M. Menschutkine, à la suite de recherches intéressantes sur l'acide parabanique, est arrivé à le considérer comme un acide oximidocyanique et lui attribue la formule

$$\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix} \Big\rangle AzH - CO - AzH.$$

Les raisons sur lesquelles s'appuie M. Menschutkine [1], tirées seulement de la nature des sels que fournit l'acide parabanique, ne me semblent pas suffisantes.

Admettre que l'acide parabanique est un acide oximidocyanique, ce serait donner à l'urée la formule du cyanate d'ammonium $CO-Az-AzH^4$. Or M. Menschutkine admet lui-même que l'urée a pour formule

$$CO \Big\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix},$$

par suite d'une transformation isomérique du cyanate d'ammonium. Par conséquent, si l'on pouvait préparer l'acide oximidocyanique ou cyanate d'oximide, qui serait constituée comme le cyanate d'ammonium, cet acide se convertirait isomériquement comme le fait le cyanate d'ammonium et donnerait une urée substituée, l'oxalylurée.

---

[1] MENSCHUTKINE, *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XI, p. 25, 313 et suivantes.

A l'appui de son opinion, M. Menschutkine apporte l'existence d'un composé qu'il a obtenu en combinant le cyanate d'éthyle à la succinimide, et qu'il considère comme renfermant

$$C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle AzH\text{-}CO\text{-}Az\text{-}C^2H^5.$$

Ce corps, qu'il appelle *succidocyanate d'éthyle,* serait donc un produit d'addition analogue au cyanate d'ammoniaque.

Mais n'est-il pas plus simple d'admettre que cette réaction est analogue à celle du cyanate d'éthyle sur l'ammoniaque, réaction qui fournit l'éthylurée

$$\underbrace{CO\,Az(C^2H^5)}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + AzH^3 = \underbrace{CO \left\langle \begin{matrix} AzH, C^2H^5 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.}_{\text{Éthylurée.}}$$

Avec la succinimide et le cyanate d'éthyle, une réaction semblable doit avoir lieu, et la synthèse de M. Menschutkine mènerait à une des deux formules suivantes pour le succidocyanate d'éthyle, soit

$$\begin{matrix} CO\text{ - }AzH & \diagdown & \\ | & & \\ C^2H^4 & & CO, \\ | & & \\ CO\text{ - }Az(C^2H^5) & \diagup & \end{matrix}$$

soit

$$\begin{matrix} CO & \diagdown & \\ | & & \\ C^2H^4 & & Az\text{ - }CO\,AzH(C^2H^5). \\ | & & \\ CO & \diagup & \end{matrix}$$

Dans les deux cas, ce serait une urée composée renfermant le radical succinyle.

Si l'on veut déduire de ce corps la formule de l'acide parabanique, on arrive à un des deux symboles

$$(C^2O^2)\,Az\text{-}CO\text{-}AzH^2$$

ou

$$\begin{matrix} CO\text{-}AzH & \diagdown & \\ | & & CO. \\ CO\text{-}AzH & \diagup & \end{matrix}$$

La seconde formule est la plus généralement adoptée; outre qu'elle rend compte des produits de substitution métalliques par la présence des groupes AzH, elle s'accorde avec les diverses synthèses qui en ont été faites.

Telle est la production totale, au moyen du chlorure d'éthyloxalyle, dont il a été parlé plus haut. M. Henry ayant ainsi obtenu l'oxalurate d'éthyle, la constitution de cet éther se déduit de cette synthèse

$$\underbrace{\begin{matrix} COCl \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Chlorure d'éthyloxalyle.}} + COAz^2H^4 = \underbrace{\begin{matrix} CO-AzH-CO-AzH^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Oxalurate d'éthyle.}}$$

et par suite, on a celle de l'acide oxalurique

$$\begin{matrix} CO-AzH-CO-AzH^2 \\ | \\ CO^2H. \end{matrix}$$

Enfin, par une déshydratation analogue à celle qui transforme la leucine en leucinimide, l'acide oxalurique se convertit en acide parabanique

$$\begin{matrix} CO-AzH \\ | \\ CO-AzH \end{matrix} \Big\rangle CO.$$

Plus loin, j'indiquerai un autre mode de production de l'acide parabanique au moyen des uréides pyruviques, qui mène à la même constitution.

De plus, avec la formule attribuée à l'acide parabanique par M. Menschutkine, il serait difficile de concevoir sa facile transformation en acide oxalique et en urée par simple hydratation.

CHAPITRE II.

URÉIDES PYRUVIQUES ET GLYOXYLIQUES.

§ I. — Uréides pyruviques; synthèse de l'acide parabanique.

On peut considérer l'acide urique et ses congénères, la sarcine et la xanthine, comme provenant du remplacement de l'hydrogène, de 2 molécules d'urée ou de cyanamide, par des résidus d'acides aldéhydiques ou acétoniques, à 3 atomes de carbone. Il m'a donc paru utile d'essayer l'action de l'urée sur un acide acétonique, l'acide pyruvique, dans le but d'obtenir des corps d'une constitution analogue à celle des composés uriques.

L'urée et l'acide pyruvique réagissent très-facilement à 100 degrés, et, suivant les proportions relatives des deux corps, on peut obtenir les quatre composés suivants, dont les deux premiers seulement sont cristallisés :

La diuréide pyruvique ou pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$.
La triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$.
La tétra-uréide dipyruvique $C^{13}H^{16}Az^3O^7$.
La tétra-uréide tétrapyruvique $C^{16}H^{16}Az^8O^8$.

En outre, le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$ et la triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$ fournissent, par l'action des réactifs, la *mono-uréide pyruvique* $C^4H^4Az^2O^2$ et son *dérivé nitré* $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$; et ce dernier, traité par le brome et l'eau, se dédouble en bromopicrine et en acide parabanique, réaction importante qui rattache les uréides pyruviques à la série urique.

Enfin l'acide pyruvique tribromé réagit également sur l'urée et fournit un corps $C^6H^3Br^3Az^4O^2$, qui représente la diuréide pyruvique tribromée, moins une molécule d'eau.

Diuréide pyruvique (*pyvurile*) $C^5H^8Az^4O^3$.

On obtient exclusivement cette diuréide en ajoutant une partie d'acide pyruvique, bouillant de 160 à 170 degrés, à 2 parties d'urée finement pulvérisée, et maintenant le tout à 100 degrés pendant une heure ou deux. La masse devient bientôt liquide en dégageant de l'acide carbonique pur, puis elle se trouble, s'épaissit et se remplit d'une matière solide. Quand la réaction est terminée, on reprend le tout par un excès d'alcool bouillant et l'on filtre. Le produit insoluble, suffisamment comprimé, se présente sous la forme de petites lames blanches, brillantes, que l'on achève de purifier par une ou deux cristallisations dans 10 fois leur poids d'eau bouillante.

Quant à la solution alcoolique, elle renferme l'excès d'urée et du pyruvate d'ammoniaque, dont la formation correspond au dégagement d'acide carbonique; en effet, pendant la réaction, une partie de l'acide pyruvique réagit sur l'urée pour donner du pyruvate d'ammoniaque et de l'acide carbonique

$$2\,C^3H^4O^3 + CO\,Az^2H^4 + H^2O = 2\,C^3H^3O^3AzH^4 + CO^2.$$

Pelouze a déjà montré que l'acide hippurique donne, avec l'urée, de l'hippurate d'ammoniaque et de l'acide carbonique.

La substance insoluble dans l'alcool constitue la *diuréide pyruvique* ou *pyvurile* $C^5H^8Az^4O^3$, dont la formation est représentée par l'équation suivante :

$$C^3H^4O^3 + 2\,CO\,Az^2H^4 = C^5H^8Az^4O^3 + 2\,H^2O.$$

La composition du pyvurile a été établie d'après les analyses suivantes et confirmée par ses réactions :

I.	Matière	0,249
	Acide carbonique	0,320
	Eau	0,1035

II.	Matière..............	0,319
	Acide carbonique.......	0,406
	Eau..................	0,144
III.	Matière................	0,316
	Acide carbonique.......	0,404
	Eau..................	0,135
IV.	Matière................	0,329
	Azote.................	$91^{cc},7$
	Température...........	14°
	Hauteur barométrique...	762^{mm}
V.	Matière................	0,2405
	Azote.................	$67^{cc},2$
	Température...........	14°
	Hauteur barométrique...	$753^{mm},5$

	Trouvé.					Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^5H^4Az^4O^3$.
C...	35,04	34,70	34,87	»	»	34,88
H...	4,62	5,01	4,74	»	»	4,65
Az..	»	»	»	31,85	32,52	32,55
O...	»	»	»	»	»	28,92
						100,00

Le pyvurile est en cristaux blancs, brillants, formés de tables rhombiques, faciles à reconnaître à l'œil nu. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout dans 10 fois son poids d'eau bouillante. Séché dans l'air sec, il ne perd pas d'eau jusqu'à 145 degrés. Maintenu pendant quelques jours à 155-160 degrés, il perd jusqu'à 25 pour 100 de son poids et se convertit en deux corps amorphes : l'un soluble, jaune brun ; l'autre insoluble, présentant les caractères de l'uréide condensée, $C^{16}H^{16}Az^8O^8$, qui est décrite plus loin. Bouilli avec de l'eau de baryte, il se dédouble en donnant de l'urée (dont une partie se convertit en carbonate d'ammoniaque), de

l'oxalate et un sel de baryum soluble, probablement l'uvitate. Il doit se former d'abord de l'urée et du pyruvate de baryte ; mais on sait que l'acide pyruvique bouilli avec la baryte se détruit en donnant du carbonate, de l'oxalate et divers sels solubles, uvate, uvitate, etc. (FINCK, BOETTINGER) [1].

Sa solution, additionnée de potasse, puis d'azotate d'argent, donne un précipité blanc abondant ; elle précipite également par le nitrate mercurique.

Le pyvurile maintenu en ébullition avec l'acide chlorhydrique *étendu* se décompose. La solution renferme de l'urée, et si l'on évapore à siccité, qu'on lave le produit à l'alcool, on obtient un résidu qui se dissout difficilement dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en fines aiguilles. Ce composé n'est autre que la triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$. Le dédoublement est représenté par l'équation

$$2\,C^5H^8Az^4O^3 = COAz^2H^4 + C^9H^{12}Az^6O^5.$$

Avec l'acide chlorhydrique *concentré*, le dédoublement est plus profond. Il se produit de l'urée et la *mono-uréide pyruvique* $C^4H^4Az^2O^2$.

$$C^5H^8Az^4O^3 = COAz^2H^4 + C^4H^4Az^2O^2.$$

Le pyvurile se dissout à une douce chaleur dans l'acide azotique ordinaire ; par refroidissement il se sépare une masse de cristaux d'azotate d'urée, et la solution renferme le dérivé nitré de la mono-uréide pyruvique, dérivé qui renferme

$$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2.$$

La réaction est du même ordre que celle de l'acide

([1]) FINCK, *Répertoire de Chimie*, p. 440 ; 1862. — BOETTINGER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXII, p. 239.

chlorhydrique concentré; seulement, l'uréide pyruvique $C^4H^4Az^2O^2$ se convertit en dérivé nitré.

$$C^5H^8Az^4O^3 + AzO^3H = COAz^2H^4 + C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2 + H^2O.$$

Le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$ présente avec l'acide pyruvique les mêmes relations que l'allantoïne avec l'acide glyoxylique; c'est un homologue de l'allantoïne:

$$\underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique.}} + \underbrace{2COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^4H^6Az^4O^3}_{\text{Allantoïne.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{C^3H^4O^3}_{\text{Acide pyruvique.}} + \underbrace{2COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^5H^8Az^4O^3}_{\text{Pyvurile.}} + \underbrace{2H^2O.}_{\text{Eau.}}$$

Mono-uréide pyruvique $C^4H^4Az^2O^2$.

Lorqu'on traite le pyvurile à chaud par l'acide azotique, on le transforme, avons-nous dit, en un corps qui présente la composition de la mono-uréide pyruvique nitrée $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$. Si cette formule était exacte, il y avait lieu d'admettre qu'au moyen d'un autre agent que l'acide azotique, on obtiendrait la mono-uréide pyruvique elle-même, $C^4H^4Az^2O^2$. On parvient, en effet, à réaliser cette transformation en faisant bouillir le pyvurile avec de l'acide chlorhydrique concentré: on évapore au bain-marie le produit de la réaction et l'on ajoute de l'alcool au résidu gommeux. Après vingt-quatre heures, on recueille une masse cristalline insoluble dans l'alcool, tandis que ce dernier retient de l'urée. On lave la substance cristalline à l'alcool, et on la fait cristalliser 1 ou 2 fois dans l'eau bouillante, où elle est assez facilement soluble. La mono-uréide pyvurique se sépare de sa solution aqueuse sous la forme d'une poudre blanche, très-légère, confusément cristallisée.

0gr,225 *de matière* ont donné 0gr,356 CO^2 et 0gr,085 H^2O.

	Trouvé.	Calculé. $C^4H^4Az^2O^2$.
C.........	43,14	43,85
H....... ..	4,19	3,66

La formule $C^4H^4Az^2O^2$, pour laquelle une seule analyse serait insuffisante, est établie par la transformation de ce corps en dérivé nitré $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$, par l'action de l'acide azotique bouillant.

Mono-uréide pyruvique nitrée $C^4H^3(AzO^2)O^2$.

Le pyvurile se dissout à une douce chaleur dans l'acide azotique ordinaire; par le refroidissement, le tout se prend en une masse de cristaux d'azotate d'urée, et la liqueur, séparée des cristaux par filtration, renferme un corps jaune que l'on isole par évaporation. Pour l'obtenir rapidement, il est plus simple de faire bouillir le pyvurile avec 4 ou 5 fois son poids d'acide azotique et de chauffer jusqu'à consistance pâteuse; l'urée se convertit alors en acide carbonique et en azotate d'ammoniaque que l'on enlève par lavage du résidu avec 2 ou 3 fois son poids d'eau froide; puis on purifie le nouveau corps par une ou deux cristallisations dans 25 parties d'eau bouillante.

Il renferme $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$, et sa formule est confirmée par ses dédoublements.

I.	Matière.............	0,325
	Acide carbonique.....	0,362
	Eau.................	0,0665
II.	Matière.............	0,243
	Acide carbonique.....	0,273
	Eau............ ...	0,0445
III.	Matière.............	0,2175
	Azote...............	$49^{cc},5$
	Température.........	14°
	Hauteur barométrique.	754^{mm}

IV.	Matière.............	0,220
	Azote..............	$50^{cc},7$
	Température.........	$22^{\circ},2$
	Hauteur barométrique.	$760^{mm},4$
V.	Matière.............	0,1911
	Azote..............	$43^{cc},9$
	Température.........	18°
	Hauteur barométrique.	$763^{mm},4$

	Trouvé.					Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^4H^3(AzO^4)Az^2O^2$.
C...	30,37	30,63	»	»	»	30,57
H...	2,27	2,03	»	»	»	1,91
Az..	»	»	26,55	26,06	26,60	26,75
O...	»	»	»	»	»	40,77
						100,00

Ce composé se présente en belles lames brillantes, d'un jaune pâle, rappelant la teinte de l'acide picrique. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans environ 25 parties d'eau bouillante. Sa saveur est fortement sucrée. Il ne perd pas de son poids jusqu'à 140 degrés; chauffé à 160 degrés, il se transforme en une poudre amorphe qui, redissoute dans l'eau bouillante, régénère le corps primitif; une faible partie cependant est décomposée avec production d'une substance brune, amorphe, insoluble. Il fond au-dessus de 200 degrés, en se détruisant et en dégageant des vapeurs nitreuses.

Il se dissout dans les alcalis avec une belle couleur jaune, qui disparaît par l'addition des acides. Bouilli avec de la potasse, il se décompose rapidement, et la solution, sursaturée par l'acide acétique, précipite abondamment par les sels de calcium. Il attaque, à l'ébullition, les carbonates de calcium et de baryum, en donnant des sels solubles colorés en jaune. Il précipite les sels de plomb et

d'argent ; les précipités constituent des gelées volumineuses difficiles à laver. Aussi les dosages d'argent des précipités argentiques ont-ils donné des résultats peu concordants, qui cependant confirment la formule indiquée précédemment.

I. $0^{gr},412$ de matière ont donné $0^{gr},236$ d'argent.

II. $0^{gr},207$ de matière ont donné $0^{gr},122$ d'argent.

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.		$C^4H(AzO^2)Az^2O^2Ag^2$.
Ag...	57,2	58,9	Ag...	58,2

Synthèse de l'acide parabanique.

Lorsqu'on dissout la mono-uréide pyruvique nitrée dans l'eau et que l'on distille après avoir ajouté du brome, on observe une vive réaction. Il passe avec les vapeurs d'eau une huile lourde, d'une odeur vive, qui se rend dans le récipient, tandis que la solution aqueuse devenue incolore retient de l'acide bromhydrique et un corps cristallisé.

Le produit huileux, lavé avec une solution alcaline et purifié par une nouvelle distillation avec la vapeur d'eau, présente les caractères de la *bromopicrine*. Il est très-dense, un peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il possède une odeur piquante et émet, à la température ordinaire, des vapeurs qui irritent vivement les yeux. Cette odeur est entièrement identique à celle de la bromopicrine, que l'on a préparée au moyen de l'acide picrique pour comparer les deux composés.

Quant à la solution aqueuse obtenue dans l'action de l'eau et du brome sur la mono-uréide pyruvique nitrée, on la concentre jusqu'à cristallisation, et l'on purifie les cristaux en les comprimant et les faisant recristalliser dans l'eau. Il se sépare de longs prismes qui présentent tous les caractères de l'oxalylurée (acide parabanique). Ils offrent

le même aspect à l'œil nu et au microscope. Ils sont faiblement solubles dans l'eau, d'une saveur acide, et, par distillation sèche, donnent un sublimé blanc et des vapeurs piquantes d'acide cyanique. Dissous dans l'ammoniaque à chaud, ils se convertissent en un corps présentant au microscope le même aspect que l'oxalurate d'ammonium. Leur solution, maintenue en ébullition pendant quelques instants avec la potasse et sursaturée par l'acide acétique, précipite abondamment par l'acétate de calcium. Enfin elle donne, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc qui augmente par l'addition d'ammoniaque.

Tous ces caractères sont ceux de l'acide parabanique; à l'appui de cette identité, vient en outre un dosage de carbone et d'hydrogène :

0gr,187 de matière ont donné 0gr,218 d'acide carbonique et 0gr,035 d'eau.

	Trouvé.	Calculé. $C^3H^2Az^2O^3$.
C........	31,79	31,57
H........	2,07	1,75

Le dédoublement de la mono-uréide pyruvique nitrée en bromopicrine et acide parabanique est représenté par l'équation

$$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2+Br^6+H^2O=CBr^3AzO^2+C^3H^2Az^2O^3+3HBr.$$

Le mono-uréide pyruvique et son dérivé nitré présentent, avec l'acide pyruvique, les mêmes relations que la malonylurée et l'acide diliturique avec l'acide malonique :

$\underbrace{C^3H^4O^4}$ Acide malonique.	$\underbrace{C^3H^4O^3}$ Acide pyruvique.
$\underbrace{C^4H^4Az^2O^3}$ Malonylurée.	$\underbrace{C^4H^4Az^2O^2}$ Uréide pyruvique
$\underbrace{C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3}$ Acide diliturique.	$\underbrace{C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2}$ Dérivé nitré.

La formation de la bromopicrine, dans l'expérience relatée plus haut, offre une analogie de plus entre ce dérivé nitré et l'acide dilitarique; ce dernier fournit, en effet, de la chloropicrine quand on le traite par le chlorure de chaux ([1]).

Triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$.

Un mélange de parties égales d'urée et d'acide pyruvique, étant chauffé à 100 degrés, se convertit rapidement en un liquide limpide, qui peu à peu s'épaissit et finit, après une heure de réaction, par se transformer en une masse blanche entièrement solide. Si l'on traite cette substance par 200 à 250 fois son poids d'eau bouillante, on obtient une solution qui se prend par le refroidissement en une gelée épaisse, formée de fines aiguilles, et tellement volumineuse que la solution cristallisée, renfermant à peine 4 grammes de matière solide, suffit à remplir une capsule de 1200 grammes.

Ce composé constitue la *triuréide dipyruvique*

$$C^9H^{12}Az^6O^5,$$

formée suivant l'équation

$$2C^3H^4O^3 + 3COAz^2H^3 = C^9H^{12}Az^6O^5 + 4H^2O.$$

La formule de ce corps est établie par ses dédoublements et par les analyses suivantes :

I.	Matière................	0,2575
	Acide carbonique........	0,3545
	Eau..................	0,098
II.	Matière................	0,256
	Acide carbonique........	0,357
	Eau..................	0,098

([1]) BAEYER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 222.

III.	Matière	0,248
	Acide carbonique	0,303
	Eau	0,084
IV.	Matière	0,1691
	Azote	44^{cc},3
	Température	18°,2
	Hauteur barométrique	762
V.	Matière	0,243
	Azote	60^{cc},5
	Température	9°
	Hauteur barométrique	765

	Trouvé.					Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^9H^{12}Az^8O^5$.
C...	37,51	38,02	37,90	»	»	38,03
H..	4,23	4,35	4,28	»	»	4,57
Az..	»	»	»	30,34	29,37	29,57
O...	»	»	»	»		27,83
						100,00

Cette triuréide prend aussi naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$; en même temps il se forme de l'urée

$$2C^5H^8Az^4O^3 = COAz^2H^4 + C^9H^{12}Az^8O^5.$$

La *triuréide dipyruvique* forme de longues aiguilles minces enchevêtrées en masses légères, d'aspect cotonneux. Elle ne fond pas par la chaleur, mais elle se détruit avec production de vapeurs cyaniques et de charbon. Presque insoluble dans l'eau froide, elle exige plus de 250 fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre. La potasse, la soude, l'ammoniaque, l'eau de baryte, l'eau de chaux la dissolvent facilement à froid, mais sans contracter de combinaisons avec elle. Une solution ammoniacale, abandonnée dans le vide, laisse la triuréide pyruvique

inaltérée. Les acides, même l'acide carbonique, la précipitent de ses solutions alcalines sous la forme d'une masse gélatineuse constituée par de fines aiguilles. Une ébullition de quelques minutes avec les alcalis détruit cette uréide. En employant l'eau de baryte, séparant l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, on obtient une solution qui laisse déposer par concentration des losanges de pyvurile et retient de l'urée et du pyruvate de baryum, facile à reconnaître au moyen de la coloration rouge que lui communique un cristal de sulfate ferreux, et de la teinte jaune qu'il prend par la dessiccation à 100 degrés, en se transformant en une masse gommeuse insoluble dans l'eau

$$C^9H^{12}Az^6O^5 + 2H^2O = COAz^2H^4 + C^5H^8Az^4O^3 + C^3H^4O^3.$$

Elle ne précipite aucun sel métallique, si ce n'est l'azotate de mercure. Sa solution potassique donne un précipité blanc, abondant, avec l'azotate d'argent.

Chauffée avec l'acide azotique, elle donne de l'urée et le dérivé nitré $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$.

$$C^9H^{12}Az^6O^5 + 2AzO^3H = 2C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2 + COAz^2H^4 + 2H^2O.$$

Enfin la triuréide pyruvique se convertit, par l'action de l'acide pyruvique à 100 degrés, en un corps amorphe constituant une uréide plus condensée.

Uréides pyruviques condensées.

Par l'action de la chaleur sur le pyvurile ou en faisant réagir un excès d'acide pyruvique sur l'urée, on obtient des produits de condensation de l'urée et de l'acide pyruvique, plus riches en carbone et moins riches en azote que les précédents.

Ces corps sont tous amorphes, complétement insolubles dans l'eau, plus ou moins facilement solubles dans les alcalis, précipitables de leurs solutions alcalines par les

acides, même par l'acide carbonique, inattaquables par les acides, se décomposant sans fondre, par une chaleur élevée. Il n'est pas possible de déterminer exactement leurs formules, car rien n'indique qu'on ait en main des espèces chimiques et non des mélanges de divers corps amorphes, très-voisins les uns des autres par leur composition.

Néanmoins les analyses montrent que ces corps amorphes dérivent, comme les précédents, de l'union de plusieurs molécules d'acide pyruvique et d'urée avec élimination d'eau.

L'un de ces composés se produit en même temps que la triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$. Quand on a épuisé celle-ci par l'eau bouillante, il reste une poudre blanche amorphe, complétement insoluble dans l'eau, et se distinguant des autres uréides condensées en ce qu'elle se dissout immédiatement dans les alcalis sans passer par l'état gélatineux. D'après un seul dosage de carbone et d'hydrogène, ce corps paraîtrait constituer la *tétra-uréide tripyruvique* $C^{13}H^{16}Az^8O^7$.

0gr,2355 de matière ont donné 0gr,340 CO^2 et 0gr,086 C^2O.

	Trouvé.	Calculé.
C........	39,38	39,89
H.......	4,05	4,83

Un autre corps amorphe prend naissance par l'action d'une température de 170 degrés, maintenue quelques jours, sur le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$. Ce dernier devient alors jaunâtre, et, si on l'épuise par l'eau bouillante, on enlève une portion soluble, amorphe, brune, tandis que la plus grande partie est complétement insoluble. Cette portion insoluble se gonfle par l'action des alcalis, devient gélatineuse et finit par s'y dissoudre au bout de vingt-quatre heures.

Les acides la reprécipitent de cette solution sous la forme d'une gelée très-volumineuse qui se convertit, par la des-

siccation, en une masse cornée. Elle est inattaquable par la potasse bouillante et l'acide azotique.

Les analyses se rapprochent de la composition d'une *tétra-uréide tétrapyruvique* $C^{16}H^{16}Az^8O^8$.

I.	Matière	0,227
	Acide carbonique	0,354
	Eau	0,081
II.	Matière	0,332
	Acide carbonique	0,510
	Eau	0,1175
III.	Matière	0,350
	Azote	$67^{cc},8$
	Température	10°
	Hauteur barométrique	761

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.	III.	$C^{16}H^{16}Az^8O^8$.
C	42,57	41,89	»	41,87
H	3,96	3,93	»	3,56
Az	»	»	23,21	25,00

Enfin, quand on fait réagir un excès d'acide pyruvique sur l'urée, il se forme une masse blanche, insoluble, présentant tous les caractères apparents du corps précédent. Cette uréide se gonfle dans les alcalis en donnant des solutions gélatineuses. La solution ammoniacale peut perdre toute l'ammoniaque en excès par l'ébullition, sans rien déposer. Elle est précipitée par tous les acides, y compris l'acide carbonique, par le bicarbonate de soude, l'eau de chaux, l'eau de baryte, les sels alcalino-terreux et les sels métalliques. Tous ces précipités sont des gelées transparentes. Celui que fournissent les acides se redissout facilement à chaud dans les carbonates alcalins, mais, après avoir été séché à 100 degrés, il ne se dissout plus que lentement dans les alcalis caustiques.

La solution ammoniacale, évaporée à 100 degrés, fournit des paillettes brillantes et légères d'un dérivé ammoniacal, qui se redissout très-lentement dans l'eau, mais qui, après avoir été desséché à 120 degrés, n'y est plus que partiellement soluble, même après une ébullition prolongée. Il paraît alors avoir perdu une partie de son ammoniaque.

Ce corps, desséché à 120 degrés, a été soumis à l'analyse :

I.	Matière............	0,337
	Acide carbonique....	0,507
	Eau...............	0,125
II.	Matière............	0,284
	Azote	59^{cc}
	Température	8°
	Pression	761^{mm}

	I.	II.
C...............	41,02	»
H...............	4,12	»
Az..............	»	25,12

Ces chiffres se rapprochent des précédents.

Il n'y a pas d'intérêt à établir des formules rigoureuses pour ces corps amorphes : il suffit de montrer que, dans leur formation, l'acide pyruvique s'est ajouté aux premières uréides, de telle sorte que la teneur en carbone a beaucoup augmenté, tandis que la quantité d'azote pour 100 a diminué.

Action de l'acide pyruvique tribromé sur l'urée.

L'acide tribromopyruvique et l'urée étant mélangés par parties égales, et le mélange chauffé à 100 degrés pendant quelques heures, il se fait une vive réaction. La masse, d'abord liquide, finit par se solidifier. On la purifie en la

lavant avec un peu d'eau froide et reprenant la poudre blanche par 10 fois environ son poids d'eau bouillante.

Ce composé renferme $C^5H^8Br^3Az^4O^2$; sa formule a été établie par les analyses suivantes :

I.	Matière	0,209
	Acide carbonique	0,1116
	Eau	0,022
II.	Matière	0,200
	Acide carbonique	0,111
	Eau	0,0205
III.	Matière	0,1905
	Bromure d'argent	0,2795
IV.	Matière	0,177
	Bromure d'argent	0,255
V.	Matière	0,2585
	Bromure d'argent	0,370
VI.	Matière	0,231
	Dosage d'azote par la chaux sodée; l'ammoniaque obtenue sature (SO^4H^2)	0,012
VII.	Matière	0,2570
	Azote	31cc,5
	Température	23°
	Hauteur	758mm

	Trouvé.							Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	$C^5H^8Br^3Az^4O^2$.
C....	15,13	15,14	»	»	»	»	»	15,34
H....	1,16	1,13	»	»	»	»	»	0,76
Br...	»	»	61,6	61,3	60,97	»	»	61,38
Az...	»	»	»	»	»	13,84	13,76	14,32
O....	»	»	»	»	»	»	»	8,20

Il correspond au pyvurile $C^6H^8Az^4O^3$, mais renferme 1 molécule d'eau de moins ; il est formé par l'union de

2 molécules d'urée et de 1 molécule d'acide tribromopyruvique avec élimination de 3 molécules d'eau :

$$C^3HBr^3O^3 + 2COAz^2H^4 = C^5H^3Br^3Az^4O^2 + 3H^2O.$$

Il se présente sous la forme d'aiguilles légères, solubles à l'ébullition dans l'eau, l'alcool et l'alcool éthéré, peu solubles à froid. Il a une saveur âcre et provoque de nombreux éternuments. Il fond à 180 degrés en se détruisant. Il précipite à froid l'azotate d'argent ammoniacal, mais le précipité est mélangé de bromure d'argent et d'argent réduit.

L'acide pyruvique dibromé réagit également sur l'urée en donnant un corps cristallisé dont je n'ai pas poursuivi l'étude.

En résumé, l'action de l'acide pyvurique sur l'urée permet d'obtenir les corps cristallisés suivants :

$C^3H^2Az^2O^3$. Oxalylurée (acide parabanique).

$C^4H^4Az^2O^2$. Mono-uréide pyruvique.

$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$. Mono-uréide pyruvique nitrée.

$C^5H^6Az^4O^3$. Diuréide pyruvique (pyvurile).

$C^9H^{12}Az^6O^5$. Triuréide dipyruvique.

Plus, divers corps amorphes constituant des uréides pyruviques condensées.

Enfin l'acide tribromopyruvique fournit le composé $C^5H^3Br^3Az^4O^2$, *anhydro-pyvurile tribromé.*

§ II. — Uréides glyoxyliques. — Synthèse de l'allantoïne.

Les recherches précédentes ayant montré que l'acide pyruvique donne avec l'urée le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$, homologue de l'allantoïne, et l'acide pyruvique présentant avec l'acide glyoxylique les mêmes relations d'homologie

que l'on observe entre l'aldéhyde et l'acétone

$C^3H^4O^3$ — Acide pyruvique. $C^2H^2O^3$ — Acide glyoxylique.

on était amené à supposer que l'acide glyoxylique donnerait avec l'urée un composé de la formule $C^4H^6Az^4O^3$, isomérique ou identique avec l'allantoïne.

L'expérience a montré que le corps ainsi obtenu se confond par toutes ses propriétés avec l'allantoïne.

On opère absolument comme avec l'acide pyruvique. 1 partie d'acide glyoxylique et 2 parties d'urée sont chauffées à 100 degrés pendant huit à dix heures; la masse est reprise par 4 fois son poids d'alcool bouillant et le résidu, insoluble dans l'alcool, est dissous dans 12 à 15 fois son poids d'eau bouillante. La solution laisse déposer des cristaux que l'on purifie en les dissolvant dans 25 parties d'eau à 100 degrés et en abandonnant la solution à un refroidissement lent. On obtient ainsi de beaux prismes durs, bien formés, doués de beaucoup d'éclat.

Ces cristaux analysés ont donné des chiffres correspondant à la formule $C^4H^6Az^4O^3$.

I.	Matière	0,2805
	Acide carbonique	0,312
	Eau	0,1005
II.	Matière	0,2585
	Acide carbonique	0,288
	Eau	0,091
III.	Matière	0,152
	Azote	$45^{cc},6$
	Température	$16°,6$
	Hauteur barométrique	761^{mm}
IV.	Matière	0,302
	Azote	$93^{cc},5$
	Température	20°
	Hauteur barométrique	762^{mm}

	Trouvé.				Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	$C^4H^6Az^4O^3$
Carbone...	30,33	30,38	»	»	30,38
Hydrogène.	3,98	3,90	»	»	3,80
Azote....	»	»	34,93	35,51	35,44
Oxygène...	»	»	»	»	38,38
					100,00

D'après son mode de production, ce corps est une diuréide glyoxylique, dont la formation est représentée par l'équation

$$\underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique.}} + 2CO\,Az^2H^4 = \underbrace{C^4H^6Az^4O^3}_{\text{Diuréide glyoxylique.}} + 2H^2O$$

L'identité de cette diuréide avec l'allantoïne a été démontrée par l'ensemble des caractères suivants :

1° Elle donne de l'oxalate par l'ébullition avec l'eau de baryte.

2° Elle se dissout dans les alcalis et en est précipitée par l'acide acétique.

3° Elle précipite l'azotate mercurique et l'azotate d'argent ammoniacal.

4° Elle présente la même solubilité dans l'eau.

5° Enfin, elle possède la même forme cristalline.

Ces deux dernières déterminations sont seules caractéristiques. L'allantoïne, en effet, n'a pas des réactions nettes qui puissent permettre d'affirmer son identité : ses propriétés dépendent du résidu de l'acide glyoxylique, et toute autre uréide glyoxylique pourrait subir le même ordre de transformation : par exemple, la formation d'oxalate par la baryte bouillante, la production d'hydantoïne sous l'influence de l'acide iodhydrique.

La composition de la diuréide glyoxylique une fois éta-

blie, on a déterminé sa solubilité comparativement à celle de l'allantoïne de l'acide urique.

A cet effet, après avoir dissous chacun des corps dans 25 parties d'eau bouillante, on a abandonné la solution dans un grand bain-marie préalablement chauffé à 100 degrés pour que le refroidissement fût très-lent. Après vingt-quatre heures, chaque ballon renfermait des cristaux nets et bien déterminés, présentant le même aspect à l'œil nu et au microscope.

Les solutions surnageantes furent décantées et évaporées dans des capsules tarées, la température des deux étant également de 21°,8.

La solution de l'allantoïne de l'acide urique pesait 10 grammes et a laissé un résidu pesant $0^{gr},0795$.

Celle de la diuréide glyoxylique pesait $20^{gr},659$ et a laissé un résidu de $0^{gr},1555$.

Ce qui donne, pour 1 partie d'allantoïne, 131,2 parties d'eau, et pour 1 partie d'uréide glyoxylique, 131,8 parties. La solubilité est donc la même pour les deux corps.

La forme cristalline de l'allantoïne de l'acide urique a été indiquée par M. Dauber [1].

Quant à la diuréide glyoxylique, M. Henninger a bien voulu se charger d'en mesurer les cristaux, et ses déterminations coïncident avec celles de M. Dauber.

Les cristaux dérivent du type clinorhombique ; ce sont des prismes modifiés par des faces a^1, h^1 et p, et prolongés dans le sens de l'axe transversal.

Les chiffres suivants indiquent les angles mesurés directement et comparés aux angles trouvés par M. Dauber.

---

[1] DAUBER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXI, p. 68.

Formes observées.	A. HENNINGER. ma^1h^1p.	DAUBER. ma^1h^1p.
	° ′	° ′
Angles des axes	86 52	86 43
mm	65 47	65 27
mh^1.................	122 55	122 43
ph^1.................	93 8	93 17
pa^1.................	135 52	135 50
a^1h^1	130 56	130 52

L'identité de la diuréide glyoxylique avec l'allantoïne est donc établie par l'ensemble des caractères.

§ III. — Constitution des uréides glyoxyliques et pyruviques.

L'allantoïne et ses dérivés forment une série homologue avec les uréides pyruviques, l'acide glyoxylique présentant avec l'acide pyruvique le même genre d'homologie que l'aldéhyde et l'acétone.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C=O \\ | \\ CO^2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C=O \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Acide glyoxylique. — Acide pyruvique.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C=O \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C=O \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Aldéhyde. — Acétone.

L'allantoïne traitée par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique fournit des dérivés analogues aux uréides pyruviques. En effet, Pelouze a décrit un acide allanturique, auquel Gerhardt assigne la formule $C^8H^4Az^2O^6$, qui serait

identique avec l'acide lantanurique de Schlieper et représenterait la mono-uréide glyoxylique ou glyoxylurée.

$$\underbrace{C^3H^4Az^2O^3}_{\text{Glyoxylurée.}} = \underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique.}} + \underbrace{COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} - H^2O.$$

Mais l'acide allanturique et l'acide lantanurique ne paraissent pas avoir été obtenus à l'état de pureté. Strecker et Medicus ([1]), en décomposant l'acide uroxanique $C^5H^8Az^4O^6$, ont obtenu la glyoxylurée pure, cristallisée en touffes d'aiguilles brillantes.

D'autre part, par l'action de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique sur l'allantoïne, M. Mulder ([2]) a préparé un acide allanturique auquel il assigne la formule $C^7H^{10}Az^6O^6$; ce serait une triuréide diglyoxylique.

$$C^7H^{10}Az^6O^6 = 2C^2H^2O^3 + 3COAz^2H^4 - 3H^2O.$$

La formation de ces deux uréides glyoxyliques est comparable à celle de la mono-uréide pyruvique $C^4H^4Az^2O^2$ et de la triuréide pyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$, qui prennent naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique plus ou moins concentré sur le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$, homologue de l'allantoïne.

Les uréides glyoxyliques renferment une molécule d'eau de plus; il est néanmoins permis d'établir la série suivante :

$\underbrace{C^4H^6Az^4O^3}$ Allantoïne.	$\underbrace{C^5H^8Az^4O^3}$ Pyvurile.
$\underbrace{C^3H^2Az^2O^2, H^2O}$ Glyoxylurée de Strecker. (Acide allanturique de Pelouze.)	$\underbrace{C^4H^4Az^2O^2}$ Mono-uréide pyruvique.

([1]) STRECKER et MEDICUS, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXV, p. 235. — MEDICUS, *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. IX, p. 1662.

([2]) MULDER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXX, p. 349.

$C^7H^8Az^6O^5, H^2O$ — Acide allanturique de Mulder.

$C^9H^{12}Az^6O^5$ — Triuréide dipyruvique.

$C^3H^4Az^2O^2$ — Hydantoïne.

$C^4H^6Az^2O^2$ — Lactyl-urée de Urech.

Il nous reste maintenant à déterminer la constitution de l'allantoïne, du pyvurile et des corps de leurs séries.

Que nous donnions à l'acide glyoxylique la formule

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ C=O \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

ou la formule

$$\begin{array}{l} H \\ | \diagup OH \\ C \\ | \diagdown OH \\ CO^2H \end{array}$$

l'une et l'autre représenteront un acide aldéhydique. Or les aldéhydes s'unissent à l'urée, en éliminant leur atome d'oxygène à l'état d'eau par combinaison avec 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'urée [1] :

$$\underbrace{\begin{array}{l} H-C=O \\ \quad | \\ \quad C^6H^{13} \end{array}}_{\text{Aldehyde œnanthylique.}} \qquad \underbrace{H-\begin{array}{l} C \diagup AzH-CO-AzH^2 \\ | \diagdown AzH-CO-AzH^2 \\ C^6H^{13} \end{array}}_{\text{OEnanthylidène diurée.}}$$

Avec l'acide glyoxylique une réaction analogue a lieu tout d'abord,

$$\underbrace{\begin{array}{l} H-C=O \\ \quad | \\ \quad CO^2H \end{array}}_{\text{Acide glyoxylique.}} \qquad \underbrace{H-\begin{array}{l} C \diagup AzH-CO-AzH^2 \\ | \diagdown AzH-CO-AzH^2 \\ CO^2H \end{array}}_{\text{Composé intermédiaire.}}$$

---

(1) H. SCHIFF, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 801; 1867.

mais de plus, comme nous l'observons dans la formation de l'éthylhydantoïne, une molécule d'eau s'élimine aux dépens du groupe CO^2H et d'un des groupes AzH^2 des résidus d'urée, ce qui nous donne pour l'allantoïne la formule

$$\begin{array}{l} CH \begin{array}{l} \diagup AzH - CO - AzH^2 \\ \diagdown AzH \end{array} \\ \quad | \qquad\qquad\qquad \Big\rangle CO \\ CO - AzH \diagup \end{array}$$

L'allantoïne est donc la diuréide glyoxylique.

Cette formule rend compte des principales réactions de l'allantoïne : production d'hydantoïne et d'urée par l'action de l'acide iodhydrique, formation d'oxalate par ébullition avec la baryte. Il est à remarquer que Liebig et Wöhler représentaient cette décomposition par l'équation

$$C^4H^6Az^4O^3 + 4H^2O = 4AzH^3 + 2C^2O^4H^2,$$

qui ne tenait pas compte des résidus d'urée contenus dans l'allantoïne, et qui la faisait considérer comme une sorte d'amide oxalique.

D'après son mode de production, l'allantoïne devrait donner de l'urée (ou du moins ses produits de dédoublement, acide carbonique et ammoniaque) et de l'acide glyoxylique. Ce dernier étant décomposé lui-même par les alcalis, en acide oxalique et en acide glycolique, ce sont ces deux acides qu'on devrait obtenir comme produits de dédoublement de l'allantoïne par la baryte.

MM. Claus et Emde [1], qui ont étudié de nouveau l'action de la baryte, ont effectivement obtenu, outre l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique ; mais ils ont en vain cherché l'acide glycolique : ils n'ont trouvé que de l'acide acétique, et ils admettent que l'acide glyoxy-

---

(1) Claus et Emde, *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. VII, p. 266 ; 1874.

lique se dédouble dans ces circonstances suivant l'équation

$$\underbrace{3(C^2H^2O^3)}_{\text{Acide glyoxylique.}} + H^2O = \underbrace{2C^2O^4H^2}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}}$$

Il existe un autre dérivé de l'allantoïne, le *glycolurile* $C^4H^6Az^4O^2$, que MM. Strecker et Reinecke ont préparé par hydrogénation de l'allantoïne, et qui en diffère par l'enlèvement d'un atome d'oxygène. D'après le dédoublement que subit le glycolurile en fixant de l'eau (production d'urée et d'acide hydantoïque), on lui a attribué la formule

$$\begin{array}{l} CH^2-AzH\diagdown \\ \vert \qquad\qquad\quad\ CO \\ C\ -\ AzH\diagup \\ \Vert \\ Az-CO-AzH^2 \end{array}$$

mais elle ne s'accorde pas avec celle de l'allantoïne, et je n'en vois aucune qui puisse satisfaire l'esprit. La préparation et la nature du glycolurile me paraissent devoir nécessiter de nouvelles recherches.

En adoptant la formule de l'allantoïne à laquelle conduit la synthèse, on a pour l'acide allanturique ou glyoxylurée la formule

$$\begin{array}{l} CH(OH)-AzH\diagdown \\ \vert \qquad\qquad\qquad\quad CO, \\ CO\ -\ AzH\diagup \end{array}$$

et l'acide allanturique de Mulder ou triuréide glyoxylique doit être

$$CO\begin{array}{l}\diagup AzH-CH-AzH-CO-AzH-CH-AzH\diagdown \\ \qquad\qquad\ \vert \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ \vert \\ \diagdown AzH-CO \qquad\qquad\qquad\qquad\ CO-AzH\diagup \end{array}CO + H^2O.$$

La constitution des uréides pyruviques est absolument analogue.

Le pyvurile, homologue de l'allantoïne, est

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert\ \diagup AzH-CO-AzH^2 \\ C \\ \vert\ \diagdown AzH\diagdown \\ \qquad\qquad\quad CO \\ CO-AzH\diagup \end{array}$$

La mono-uréide pyruvique, comparable à la mono-uréide glyoxylique, est

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C = Az \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > CO \\ CO - AzH \diagup \end{array}$$

et son dérivé nitré

$$\begin{array}{l} CH^2(AzO^2) \\ | \\ C = Az \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > CO \\ CO - AzH \diagup \end{array}$$

A l'inspection de cette dernière formule, on comprend facilement comment le brome, agent de substitution et d'oxydation, convertit ce corps en bromopicrine et en acide parabanique, et cette transformation vient à l'appui de l'opinion qui considère l'acide parabanique comme étant de l'oxalylurée. On a en effet

$$\begin{array}{l} CH^2(AzO^2) \\ | \\ C = Az \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > CO \\ CO - AzH \diagup \end{array} + Br^6 + H^2O = \underbrace{CBr^3(AzO^2)}_{\text{Bromopicrine.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CO - AzH \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > CO \\ CO - AzH \diagup \end{array}}_{\text{Oxalylurée.}} + 3HBr$$

Quant à la triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$, qui représente 2 molécules de pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$, moins 1 molécule d'urée, elle doit être

$$CO \begin{array}{l} \diagup AzH - C(CH^3) - AzH - CO - AzH - C(CH^3) - AzH \diagdown \\ \qquad\qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \diagdown AzH - CO \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO \;\; - \;\; AzH \diagup \end{array} CO.$$

C'est d'après l'analogie avec ce composé que j'ai établi la formule donnée plus haut pour l'acide allanturique de Mulder.

CHAPITRE III.

URÉIDES MALIQUES.

§ I. — Action de l'asparagine sur l'urée.

Les recherches précédentes réalisant la synthèse totale des dérivés uriques de la série dite *parabanique,* j'ai tenté

d'obtenir également ceux de la série de l'alloxane, en partant des uréides maliques. J'ai été guidé dans cette étude par les raisonnements suivants :

L'alloxane, $C^4H^2Az^2O^4$, n'est autre que la mésoxalylurée ; elle renferme les éléments d'une molécule d'acide mésoxalique $C^3H^2O^5$ et d'une molécule d'urée $COAz^2H^4$, unies avec élimination de 2 molécules d'eau.

Il y a donc lieu de penser qu'une uréide malique (1 molécule d'acide malique, plus 1 molécule d'urée, moins 2 molécules d'eau) $C^5H^6Az^2O^4$ pourrait se convertir en alloxane par une oxydation convenable, suivant l'équation

$$C^5H^6Az^2O^4 + O^4 = C^4H^2Az^2O^4 + 2H^2O + CO^2.$$

A l'appui de cette manière de voir, rappelons que l'acide malique se convertit par l'oxydation en acide malonique (Dessaignes). La malylurée $C^5H^6Az^2O^4$ pourrait donc fournir, par une réaction parallèle, la malonylurée $C^4H^4Az^2O^3$ (*acide barbiturique* de Baeyer) ; et cette malonylurée se convertirait en alloxane par une oxydation plus avancée.

J'ai réussi à obtenir l'uréide malique $C^5H^6Az^2O^4$ au moyen des réactions suivantes :

L'asparagine (amide amido-succinique), chauffée avec de l'urée, s'y unit avec élimination d'eau et d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4H^8Az^2O^3}_{\text{Asparagine.}} + \underbrace{COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^5H^7Az^3O^3}_{\text{Amide malyluréique.}} + H^2O + AzH^3,$$

et ce nouveau composé, tout à la fois amide et urée composée, se transforme en uréide malique $C^5H^6Az^2O^4$, par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se forme du chlorure d'ammonium.

$$\underbrace{C^5H^7Az^3O^3}_{\text{Amide malyluréique.}} + H^2O + HCl = \underbrace{C^5H^6Az^2O^4}_{\text{Acide malyluréique.}} + AzH^4Cl.$$

C'est cet acide malyluréique que j'ai soumis à l'action des agents oxydants, dans le but de le transformer en alloxane, suivant l'équation indiquée plus haut, ou même en malonylurée.

L'acide azotique, le permanganate de potasse, l'acide chromique, l'oxyde puce de plomb n'ont pas donné des résultats satisfaisants.

J'ai eu recours alors à l'action du brome, soit seul, soit en présence de l'eau. Dans ces conditions, la réaction est complexe et les produits varient, suivant la proportion des réactifs, le temps de chauffe, etc. Il a été possible d'isoler ainsi divers composés bromés dont les réactions ont été étudiées. Je n'ai pas réussi à réaliser leur transformation en alloxane, mais quelques-uns de ces dérivés fournissent une solution analogue à celle de la murexide et dont les propriétés se confondent avec celles des solutions d'isomurexide de Grégory, ou isoalloxanate d'ammonium.

Les recherches sur les uréides maliques comprennent donc l'asparagine uréique, ou mieux amide malyluréique $C^5H^7Az^3O^3$, l'acide malyluréique $C^5H^6Az^2O^4$, et les corps dérivés de ce dernier par l'action du brome.

Amide malyluréique.

L'amide malyluréique, $C^5H^7Az^3O^3$, constitue le produit de réaction de l'asparagine et de l'urée. Pour l'obtenir, on mélange intimement 2 parties d'asparagine avec 1 partie d'urée et l'on chauffe le tout à 125 degrés pendant une douzaine d'heures. La masse entre en fusion, dégage de l'ammoniaque et finit par se solidifier entièrement en se colorant en noir. On reprend le tout par un poids d'eau bouillante égal à environ 2 fois le poids de l'asparagine mise en réaction, on fait bouillir avec un peu de noir animal et l'on filtre. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux colorés qui sont purifiés par de nouvelles cristallisations en

présence de noir animal, mais qui gardent toujours une légère teinte jaune, si leur production a eu lieu à une température supérieure à 125 degrés.

Ce sont des rhomboèdres aigus, brillants, solubles dans environ 5 fois leur poids d'eau à 100 degrés, très-peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther, fusibles, en se décomposant, entre 230 et 235 degrés.

Le rendement est faible, car il ne dépasse pas 50 pour 100 du poids de l'asparagine employée. Il se produit en même temps une matière d'un jaune brun, présentant une fluorescence verte, très-soluble dans l'eau, et dont la solution, évaporée lentement, abandonne une masse gommeuse où apparaissent quelques cristaux. Cette substance, dont je n'ai pas encore déterminé la nature, résulte de l'action de l'urée sur l'amide malyluréique déjà formée. Je l'ai reproduite en effet, en chauffant à 125 degrés un peu d'amide malyluréique pure avec de l'urée.

L'amide malyluréique, bouillie avec de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique, donne un sel d'ammonium et de l'acide malyluréique $C^5H^6Az^2O^4$.

Sa composition a été établie d'après les analyses suivantes, faites sur des échantillons séchés à 100 degrés :

I.	Matière	0,283
	Acide carbonique	0,397
	Eau	0,094
II.	Matière	0,3175
	Acide carbonique	0,447
	Eau	0,131
III.	Matière	0,3005
	Acide carbonique	0,425
	Eau	0,123
IV.	Matière	0,291
	Azote	$68^{cc},4$
	Température	13°
	Hauteur	756^{mm}

V.	Matière................	0,319
	Azote..................	75^{cc},7
	Température...........	24°,5
	Hauteur................	759^{mm},5

	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^5H^7Az^3O^3$
Carbone...	38,25	38,39	38,68	»	»	38,21
Hydrogène.	3,79	4,58	4,55	»	»	4,45
Azote.....	»	»	»	27,5	26,4	26,75
Oxygène...	»	»	»	»	»	30,59
						100,00

Acide malyluréique.

On prépare l'acide malyluréique $C^5H^6Az^2O^4$, en faisant bouillir l'amide précédente avec 4 fois son poids d'acide chlorhydrique; on concentre à consistance pâteuse, puis on finit l'évaporation au bain-marie jusqu'à expulsion totale de l'acide chlorhydrique.

La masse sèche étant reprise par 3 fois son poids d'eau bouillante, la solution abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide malyluréique, tandis que le chlorure d'ammonium reste en solution. On purifie l'acide par de nouvelles cristallisations en présence du noir animal.

L'acide malyluréique se présente sous la forme de prismes blancs ou légèrement teintés en jaune, brillants, presque insolubles dans l'alcool, solubles dans 4 fois leur poids d'eau à 100 degrés, fondant entre 215 et 220 degrés, en se détruisant.

Séché à 100 degrés, il a donné à l'analyse :

I.	Matière..................	0,286
	Acide carbonique.........	0,3995
	Eau......................	0,100
II.	Matière..................	0,306
	Acide carbonique.........	0,427
	Eau......................	0,108

III. Matière	0,271
Azote	$43^{cc},2$
Température	15°
Hauteur	$757^{mm},5$

	I.	II.	III.	$C^8H^6Az^2O^4$
Carbone	38,09	38,05	»	37,97
Hydrogène.	3,88	3,92	»	3,79
Azote	»	»	18,50	17,72
Oxygène	»	»	»	40,52
				100,00

Sa solution rougit le papier de tournesol et décompose les carbonates avec effervescence. Excepté le sel d'argent, tous les malyluréates sont solubles.

Le *sel de baryum,* obtenu par l'action de l'acide sur le carbonate de baryum et la concentration de la solution dans le vide, se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, amorphe, renfermant $(C^8H^5Az^2O^4)^2Ba + H^2O$.

I. 0,314 de ce sel ont fourni 0,156 de sulfate de baryum.
II. 0,473 ont fourni 0,233 de sulfate.

Trouvé.	I.	II.	Calculé.
Ba pour 100	29,2	28,7	28,7

Traité à l'ébullition par l'acide azotique ordinaire, l'acide n'est que très-faiblement attaqué. Par l'action prolongée de l'acide azotique fumant, il fournit de très-petites quantités d'un dérivé nitré, formant de fines aiguilles d'un jaune pâle, se colorant en jaune par les alcalis, d'une saveur sucrée, se décomposant à 188 degrés avec explosion; mais la plus grande partie de l'acide malyluréique est détruite par l'acide azotique fumant, et la production du corps nitré est si faible qu'il n'a pas été possible de le purifier suffisamment pour arriver à des analyses concordantes.

L'action du permanganate de potasse sur l'acide malyluréique n'est pas plus avantageuse : la molécule se détruit

entièrement, et je n'ai pu isoler du produit de la réaction qu'un peu d'oxalate de potasse.

Le brome, à 100 degrés, soit seul, soit en présence de l'eau, réagit très-bien sur l'acide malyluréique et fournit des dérivés nombreux.

Action du brome sur l'acide malyluréique.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant vingt-quatre heures, 1 partie d'acide malyluréique avec 4 parties de brome et 5 parties d'eau, le brome disparaît, et, à l'ouverture des tubes, on constate un dégagement de gaz carbonique. Les tubes sont remplis d'une substance cristallisée, légère, que l'on sépare par filtration à la trompe, et qu'une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante rendent parfaitement pure. Ce corps renferme $C^9H^4Br^6Az^4O^5, H^2O$.

Le liquide d'où il a été extrait est évaporé au bain-marie jusqu'à expulsion totale des vapeurs d'acide bromhydrique; le résidu, presque entièrement insoluble dans l'eau froide, est lavé avec un peu d'eau, qui enlève de l'acide oxalique et du bromure d'ammonium, provenant d'une décomposition plus avancée, et une trace d'une substance gommeuse, se colorant en rouge pourpre par l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque; cette matière rouge présente l'aspect et les réactions de la murexide ou plutôt des iso-alloxanates.

La portion insoluble dans l'eau froide est reprise par une grande quantité d'eau bouillante jusqu'à dissolution totale; et, par le refroidissement, il se sépare une poudre blanche, exigeant pour sa dissolution 400 fois son poids d'eau bouillante. Ce corps renferme $C^9H^4Br^4Az^4O^5$.

Enfin, les eaux mères d'où ce corps s'est séparé, étant suffisamment concentrées, laissent déposer une substance confusément cristallisée en paillettes légères, assez solubles dans l'eau; elle renferme $C^8H^5BrAz^4O^4$.

En variant les proportions d'eau et de brome, on obtient des proportions différentes de ces corps, mais il ne se fait pas de composés nouveaux.

Quand on chauffe l'acide malyluréique avec du brome sec, il se produit, outre les corps précédents, deux nouveaux composés, l'un amorphe, $C^9H^6Br^2Az^4O^5$, l'autre très-bien cristallisé, $C^4H^4Br^2Az^2O^3$.

Le premier se forme avec une quantité insuffisante de brome, le second avec un poids de brome égal à 4 fois le poids de l'acide et par une chauffe de quarante-huit à soixante-douze heures.

En résumé, l'action du brome sur l'acide malyluréique fournit les cinq composés suivants, dont nous établirons plus loin les équations de formation :

$$C^9H^6Br^6Az^4O^6,$$
$$C^9H^4Br^4Az^4O^5,$$
$$C^9H^6Br^2Az^4O^5,$$
$$C^8H^5Br\,Az^4O^4,$$
$$C^4H^4Br^2Az^2O^3.$$

Les formules de ces corps ont été déterminées non-seulement par l'analyse, mais surtout par leurs transformations sous l'influence des réactifs.

A l'inspection de ces formules, il est facile de voir que ces composés appartiennent à deux séries; dans l'une, qui renferme C^9, une molécule d'acide malyluréique a perdu un groupe CO^2, et s'est unie à une autre molécule non modifiée, en même temps que s'est opérée une substitution bromée. Dans l'autre, 2 molécules d'acide malyluréique se sont unies en perdant $2CO^2$, ou bien il s'est formé une uréide simple avec perte de CO^2, la réaction s'accompagnant toujours d'une substitution bromée.

De plus, il est à remarquer que ces corps bromés ne sont pas tous saturés, et que les corps $C^9H^6Br^2Az^4O^5$ et $C^9H^4Br^4Az^4O^5$ présentent avec le corps le plus riche

en brome $C^9H^4Br^6Az^4O^5,H^2O$ des rapports analogues à ceux des acides maléiques bromés et des acides bromosucciniques.

Corps $C^9H^6Br^6Az^4O^6$. — Cette diuréide, que l'on peut appeler *malolacturile hexabromé*, car elle renferme des résidus bromés de la malylurée et de l'éthylène-lactylurée, se produit en plus grande quantité par l'action d'un excès de brome en présence de l'eau sur l'acide malyluréique. On emploie, pour 1 partie d'acide, 2 parties d'eau et 4 parties de brome. Après vingt-quatre heures de chauffe à 100 degrés, on laisse refroidir, on filtre à la trompe, et l'on recueille un corps déjà très-blanc, que l'on fait recristalliser 1 ou 2 fois dans 30 parties d'eau bouillante.

Sa production est représentée par l'équation

$$2(C^5H^6Az^2O^4) + 12Br = C^9H^6Br^6Az^4O^6 + CO^2 + 6HBr.$$

Le malolacturile hexabromé se sépare sous la forme de paillettes très-légères, d'un aspect nacré, d'un toucher talqueux. Peu soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau froide, il se dissout dans 35 fois son poids d'eau bouillante environ.

A 130 degrés, il n'a rien perdu de son poids; il fond à 250 degrés, en se décomposant, et donne à la distillation sèche du charbon et du bromoforme.

Sa composition a été établie d'après les analyses suivantes :

I.	Matière..................	0,4935
	Acide carbonique.........	0,2575
	Eau......................	0,05
II.	Matière..................	0,295
	Acide carbonique.........	0,161
	Eau......................	0,032
III.	Matière..................	0,308
	Acide carbonique.........	0,160
	Eau......................	0,027

IV.	Matière	0,311
	Acide carbonique	0,160
	Eau	0,029
V.	Matière	0,310
	Acide carbonique	0,163
	Eau	0,026
VI.	Matière	0,242
	Bromure d'argent	0,369
VII.	Matière	0,289
	Bromure d'argent	0,435
VIII.	Matière	0,313
	Bromure d'argent	0,474
IX.	Matière	0,357
	Azote	21cc,8
	Température	13°
	Hauteur	754mm
X.	Matière	0,307
	Azote	19cc,4
	Température	11°
	Hauteur	762mm
XI.	Matière	0,2995
	Azote	19cc
	Température	16°
	Hauteur	761,5mm

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	14,23	14,87	14,16	14,03	14,33
Hydrogène	1,12	1,20	0,98	1,03	0,93

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Brome	64,44	64,22	64,49	»	»	»
Azote	»	»	»	7,06	7,38	7,42

La formule $C^9H^6Br^6Az^4O^6$ exige :

Carbone	14,47
Hydrogène	0,80
Brome	64,34
Azote	7,23
Oxygène	13,16
	100,00

Le malolacturile bromé n'est pas attaqué par l'acide azotique, même à l'ébullition.

Les alcalis, au contraire, le détruisent avec la plus grande facilité; il suffit de l'arroser avec quelques gouttes de potasse pour apercevoir de suite un trouble laiteux dû à la production de bromoforme; dans la solution, on constate la présence de bromure et d'oxalate de potassium.

Le brome, à 100 degrés, est sans action sur lui. Chauffé à la même température avec 10 fois son poids d'acide bromhydrique, il est lentement décomposé : après trois jours, plus de la moitié a disparu, les tubes renferment du brome libre et, si l'on évapore la solution au bain-marie, on obtient un résidu insoluble dans l'eau froide, présentant la composition et les caractères du corps $C^9H^4Br^4Az^4O^5$, dont la description vient ci-après. Cette transformation peut être représentée par l'équation

$$C^9H^6Br^6Az^4O^6 = C^9H^4Br^4Az^4O^5 + 2Br + H^2O.$$

La réaction inverse peut également se produire, et quand on chauffe le second terme de l'équation avec un excès de brome et de l'eau, il donne du malolacturile hexabromé.

Corps $C^9H^4Br^4Az^4O^5$. — Ce corps se produit, en même temps que le précédent, dans l'action de 4 parties de brome en présence de l'eau sur l'acide malyluréique, et se trouve dans les eaux mères bromhydriques.

On l'obtient en plus grande quantité en employant seu-

lement 3 parties de brome, 4 parties d'eau et 1 partie d'acide. La solution, filtrée pour la débarrasser d'une petite quantité de malolacturile bromé, est évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu est repris par 400 fois son poids d'eau bouillante.

Par le refroidissement, le nouveau composé se sépare sous la forme d'une poudre blanche, légère, à reflets chatoyants, ne se décomposant qu'à une haute température et sans entrer préalablement en fusion.

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière	0,317
	Acide carbonique	0,219
	Eau	0,0285
II.	Matière	0,3245
	Acide carbonique	0,223
	Eau	0,023
III.	Matière	0,240
	Acide carbonique	0,166
	Eau	0,021
IV.	Matière	0,286
	Acide carbonique	0,1955
	Eau	0,022
V.	Matière	0,345
	Azote	28^{cc},8
	Température	12°,8
	Hauteur	761^{mm}
VI.	Matière	0,284
	Azote	23^{cc},9
	Température	15°
	Hauteur	768^{mm}
VII.	Matière	0,317
	Azote	26^{cc},2
	Température	17°,2
	Hauteur	766^{mm},5

VIII.	Matière	0,2655
	Bromure d'argent	0,367
IX.	Matière	0,311
	Bromure d'argent	0,413
X.	Matière	0,264
	Bromure d'argent	0,359
XI.	Matière	0,2875
	Bromure d'argent	0,390
XII.	Matière	0,313
	Bromure d'argent	0,4355
XIII.	Matière	0,287
	Bromure d'argent	0,392

	I.	II.	III.	IV.
Carbone	18,83	18,74	18,86	18,63
Hydrogène	0,99	0,78	0,97	0,83

	V.	VI.	VII.
Azote	9,86	9,88	9,66

	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
Brome	58,70	56,50	57,86	57,72	58,27	58,03

La formule $C^9H^4Br^4Az^4O^5$ exige

Carbone	19,01
Hydrogène	0,70
Brome	56,33
Azote	9,68
Oxygène	14,28
	100,00

Elle rend compte parfaitement des relations de ce corps avec le malolacturile hexabromé qui renferme Br^2 et H^2O en plus, et qu'il fournit par l'action du brome et de l'eau. Mais, si les dosages de carbone, d'hydrogène et d'azote sont

concordants, les analyses de brome fournissent un grand excès, de 2 pour 100 environ.

Peut-être serait-il préférable de représenter les analyses précédentes par la formule $C^{18}H^{6}Br^{8}Az^{4}O^{9}$, que l'on peut écrire $(C^{9}H^{2}Br^{4}Az^{4}O^{4})^{2}$, $H^{2}O$. Cette formule exige :

Carbone.........	19,32
Hydrogène.......	0,53
Brome...........	57,24
Azote...........	10,00
Oxygène.........	12,91
	100,00

Il est difficile cependant d'affirmer l'une ou l'autre de ces formules, car, malgré de nombreuses purifications et la concordance des dosages, on ne saurait être assuré de la pureté absolue de composés amorphes.

Il est à remarquer que ce corps ne préexiste pas dans la solution bromhydrique d'où on l'a retiré, et qu'il doit prendre naissance, pendant l'évaporation, par le dédoublement du corps $C^{9}H^{6}Br^{6}Az^{4}O^{6}$, sous l'influence de la solution concentrée d'acide bromhydrique.

En effet, on en obtient 2 grammes de 20 grammes de la solution bromhydrique, et ces 2 grammes, une fois isolés, exigent 400 fois leur poids d'eau à l'ébullition pour se dissoudre. On aurait pu croire alors que la solubilité du corps était due à la présence de l'acide bromhydrique, mais une expérience directe a montré que cette hypothèse n'était pas fondée.

Traité par l'acide azotique, le corps

$$C^{9}H^{4}Br^{4}Az^{4}O^{5}$$

fournit un dérivé nitré jaune ; avec les alcalis, il ne donne ni acide oxalique, ni bromoforme, mais il présente d'intéressantes réactions, qui ont été étudiées avec l'eau de baryte et l'ammoniaque.

Chauffé doucement avec un peu d'eau de baryte, il donne un sel de baryum violet, qui a l'aspect du dialurate de baryum, et qui devient blanc par l'ébullition. Ce sel de baryum violet, chauffé à siccité avec quelques gouttes d'acide azotique, fournit un résidu qui se colore en pourpre par l'addition d'ammoniaque. Cette matière pourpre présente non-seulement la teinte de la murexide, mais encore possède les réactions suivantes, considérées comme caractéristiques : elle se colore en bleu par la potasse, précipite en jaune les sels de zinc, et donne un précipité rose avec l'acétate mercurique.

Néanmoins, comme je n'ai jamais réussi à isoler de la murexide cristallisée dans ces réactions, le corps pourpre ainsi obtenu me semble plutôt être un isoalloxanate. J'y reviendrai plus loin.

L'ammoniaque fournit des résultats analogues. Le corps $C^9H^4Br^4Az^4O^6$ ne se dissout dans l'ammoniaque que lentement et par une ébullition prolongée. La solution, évaporée au bain-marie à siccité, laisse un résidu brun qui est traité par quelques gouttes d'acide azotique à chaud. Il reste une matière incolore, mélange d'azotate d'ammonium et d'un nouveau corps non isolé, dont la solution présente les réactions suivantes : avec l'ammoniaque à chaud, elle donne une couleur pourpre; avec la baryte, un précipité blanc qui se colore en violet à l'air; avec la potasse, un précipité blanc qui peu à peu devient pourpre.

Corps $C^9H^6Br^2Az^4O^5$. — Ce composé est en petites paillettes légères, jaunes, facilement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; il se produit en faible quantité quand on chauffe à sec, pendant vingt-quatre heures, 2 parties de brome et 1 partie d'acide malyluréique. Comme il est impossible d'être sûr de l'homogénéité d'une telle substance, on l'a soumise à l'analyse après une première cristallisation, puis on l'a fait recris-

talliser et on l'a analysée de nouveau. Les résultats sont assez concordants :

I.	Matière	0,304
	Acide carbonique	0,2965
	Eau	0,047
II.	Matière	0,298
	Acide carbonique	0,297
	Eau	0,044

	I.	II.
Carbone	26,59	27,10
Hydrogène	1,75	1,64

La formule $C^9H^6Br^2Az^4O^5$ exige :

Carbone	26,34
Hydrogène	1,41

Les analyses seraient insuffisantes pour faire adopter une formule, aussi celle qu'on a choisie dérive-t-elle d'une réaction caractéristique. En effet, le corps précédent, chauffé avec un excès de brome et de l'eau, se convertit en malolacturile hexabromé $C^9H^6Br^6Az^4O^6$.

$$C^9H^6Br^2Az^4O^5 + Br^6 + H^2O = C^9H^6Br^6Az^4O^6 + 2HBr.$$

Hydromalonylurée bibromée $C^4H^4Br^2Az^2O^3$.

Ce corps, le plus intéressant de tous ceux de la série, se produit dans l'action du brome sur l'acide malyluréique sec, en même temps que de petites quantités des corps précédemment décrits.

Pour l'obtenir en quantité notable, égale environ au poids de l'acide malyluréique mis en réaction, on chauffe celui-ci pendant trois jours, à 100 degrés, avec 5 parties de

brome. Comme il se fait beaucoup d'acide bromhydrique et que la pression est considérable dans les tubes, il est bon de ne mettre dans ceux-ci que peu de matière à la fois.

Le produit de la réaction est une masse cristalline, colorée par un excès de brome. On la dissout dans 5 fois son poids d'eau bouillante. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux presque incolores, formés par un mélange du nouveau composé et d'un peu de malolacturile hexabromé. Après avoir enlevé ces cristaux, on concentre les eaux mères jusqu'à pellicule et on laisse refroidir. Les cristaux, légèrement colorés en jaune, qui se déposent, sont de l'hydromalonylurée bibromée presque pure. Quant aux dernières eaux mères, on les évapore à siccité au bain-marie ; elles fournissent alors un peu du composé amorphe $C^9H^4Br^4Az^4O^5$.

Les cristaux obtenus précédemment sont réunis et dissous dans 5 fois leur poids d'eau à l'ébullition, en présence d'un peu de noir animal. Quand la solution filtrée est refroidie jusqu'à 70 degrés, elle a à peu près déposé tout le mololacturile qu'elle renfermait. On la filtre de nouveau et on l'abandonne à un refroidissement très-lent en plaçant la capsule dans un bain-marie plein d'eau chaude.

Au bout de douze heures, le nouveau composé se dépose en beaux cristaux brillants, durs, formés de tables hexagonales d'un diamètre de 5 millimètres au moins.

La composition de ce corps a été établie d'après les analyses suivantes (le produit étant séché à 100 degrés).

I.	Matière...........	0,515
	Acide carbonique....	0,311
	Eau...............	0,069
II.	Matière............	0,5015
	Acide carbonique....	0,303
	Eau..............	0,070

III.	Matière............	0,313
	Acide carbonique....	0,190
	Eau...............	0,035
IV.	Matière............	0,314
	Acide carbonique....	0,187
	Eau...............	0,042
V.	Matière............	0,380
	Bromure d'argent ...	0,495
VI.	Matière............	0,289
	Bromure d'argent ...	0,378
VII.	Matière............	0,4055
	Azote	$35^{cc},7$
	Température	20°
	Hauteur	760^{mm}

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Carbone...	16,46	16,47	16,55	16,24	»	»	»
Hydrogène.	1,48	1,54	1,24	1,48	»	»	»
Brome.....	»	»	»	»	55,42	55,60	»
Azote......	»	»	»	»	»	»	9,70

La forme $C^4H^4Br^2Az^2O^3$ exige :

Carbone......................	16,66
Hydrogène....................	1,38
Azote	9,75
Brome	55,55
Oxygène......................	16,66
	100,00

Ce corps renferme, comme on le voit, 2 atomes d'hydrogène de plus que la bibromomalonylurée (acide bibromobarbiturique), décrite par M. Baeyer, et qui est représentée par la formule $C^4H^2Br^2Az^2O^3$.

Il se dissout dans 4 à 5 fois son poids d'eau bouillante et dans environ 10 fois son poids d'eau froide. Il est assez

soluble dans l'alcool et dans l'éther; à 100 degrés, il n'est pas altéré, mais, maintenu plusieurs heures à 150 degrés, il perd son éclat et se convertit en une substance amorphe, très-peu soluble.

Chauffé doucement avec de l'eau de baryte, il donne une masse violette que l'ébullition convertit rapidement en un précipité blanc. Le sel violet, traité à chaud par l'acide azotique, puis par l'ammoniaque, fournit la coloration pourpre des isoalloxanates.

La réaction la plus intéressante est celle que présente l'ammoniaque. Si l'on chauffe très-doucement, sans aller à l'ébullition, une solution d'hydrobibromomalonylurée avec un peu d'ammoniaque étendue, on observe une coloration rose, qui devient de plus en plus foncée et passe au pourpre, à mesure que la solution absorbe l'oxygène de l'air. La liqueur présente absolument la même teinte que la murexide, dont elle offre, du reste, les réactions caractéristiques.

J'ai en vain essayé de retirer de la murexide cristallisée de ces solutions pourpres. Un examen plus attentif me porte à croire que la coloration de ces solutions est due à un corps plus soluble que la véritable murexide, et qui me paraît identique avec l'isomurexide de Gregory ou isoalloxanate d'ammonium.

Gregory a signalé, en effet, un corps rouge, analogue à la murexide, s'obtenant dans la préparation de celle-ci, mais en différant par sa facile solubilité dans l'eau [1].

Plus tard, M. Hardy [2], en traitant par l'ammoniaque de l'alloxane préalablement chauffée à 260 degrés, a obtenu un sel rouge, isomère de l'alloxanate d'ammonium et donnant avec les sels métalliques des précipités colorés, présentant

---

[1] Gregory, *Revue scientifique*, t. II, p. 19; 1840.
[2] Hardy, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. I, p. 445; 1864.

la composition des alloxanates ([1]). M. Hardy a appelé ces sels *isoalloxanates,* et il a montré qu'on n'en peut plus retirer ni alloxane, ni alloxantine. M. Magnier ([2]) a reproduit les isoalloxanates de M. Hardy, en oxydant l'acide urique par le brome et ajoutant de l'ammoniaque au produit de la réaction.

Voulant comparer les isoalloxanates aux composés rouges que m'ont fournis les uréides maliques, je les ai préparés, non avec le produit complexe qu'obtient M. Magnier, mais avec de l'alloxantine pure ; il m'a été facile de constater qu'en faisant réagir dans certaines conditions l'ammoniaque sur l'alloxantine, on n'obtient pas de murexide vraie, mais des solutions pourpres présentant les caractères de l'isoalloxanate d'ammonium.

L'action de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux sur l'alloxantine a déjà été étudiée par Liebig et Wöhler ; ils ont constaté qu'en mélangeant des dissolutions bouillantes d'alloxantine et de chlorhydrate d'ammoniaque on voit la liqueur se colorer en pourpre, puis précipiter de l'uramile, tandis que de l'alloxane reste en dissolution.

Si, au contraire, on fait bouillir l'alloxantine avec un excès d'ammoniaque, il se produit d'abord une coloration pourpre qui disparaît, puis revient de nouveau à l'air, tandis qu'il se sépare des cristaux de murexide.

Tels sont les faits observés par Liebig et Wöhler et dont il est bien facile de vérifier la scrupuleuse exactitude ; mais, si l'on fait agir l'ammoniaque sur l'alloxantine en variant les conditions, on arrive à d'autres résultats.

([1]) La température de 260 degrés indiquée par M. Hardy m'a semblé trop élevée; il ne faut pas dépasser une température de 210 à 215 degrés, si l'on ne veut pas carboniser une partie de l'alloxane.

([2]) *Bulletin de la Société chimique de Paris,* t. XXII, p. 56; 1874.

Si l'on chauffe à 70 degrés 1 gramme d'alloxantine, 100 grammes d'eau et 2 centimètres cubes d'ammoniaque, on observe une coloration pourpre intense et la liqueur ne dépose pas de cristaux d'uramile. Par l'addition d'eau de baryte à la solution, il se forme un précipité d'abord rouge, puis devenant violet-lilas par l'addition d'un excès d'eau de baryte et passant à l'état cristallin par la dessiccation. C'est ce qu'a observé M. Magnier avec l'isoalloxanate de baryum, à l'analyse duquel il a obtenu des chiffres de baryum variant de 44,19 à 46, 30.

En traitant de même l'hydromalonylurée bibromée dissoute dans l'eau par l'ammoniaque et chauffant à 70 degrés, on voit la liqueur devenir pourpre et prendre *absolument* la même couleur que l'alloxantine; par l'addition d'eau de baryte, il se forme un précipité cristallin rouge ou rouge violet, qui a donné à l'analyse des chiffres de baryum se rapprochant de ceux de l'isoalloxanate, car il a fourni 44,6 et 45,2 pour 100 de baryum.

Dans l'un et l'autre cas, les précipités barytiques disparaissent par l'addition d'acide acétique; le liquide devient rose et précipite de nouveau par l'eau de baryte.

Les solutions pourpres obtenues soit avec l'alloxantine, soit avec l'hydromalonylurée, se comportent de la même façon avec les autres réactifs; avec la potasse, elles donnent une coloration bleue; elles précipitent l'azotate de cuivre en jaune pâle, l'azotate d'argent en violet, l'acétate de mercure en rose, l'acétate de plomb en rose ou en violet.

De plus, j'ai comparé ces liqueurs avec une solution d'isoalloxanate d'ammonium préparé par le procédé de M. Hardy, au moyen de l'alloxane chauffée à 215 degrés, et je n'ai pu saisir aucune différence dans leurs réactions.

Il me paraît donc que les solutions pourpres obtenues au

moyen des dérivés des uréides maliques sont identiques avec les isoalloxanates ; mais tous mes efforts ont été inutiles jusqu'ici pour retirer des précipités colorés qu'elles forment, soit de l'alloxane, soit de l'acide dialurique : c'est ce qui a déjà été observé par M. Hardy.

Si l'on évapore ces solutions pourpres au bain-marie, elles se décolorent peu à peu, deviennent jaunes et finissent par laisser un résidu formé d'une substance amorphe, jaunâtre, et de bromure d'ammonium. En dissolvant ce résidu dans l'acide azotique d'une densité de 1,41, et évaporant au bain-marie, on voit les parois de la capsule se colorer en rose, et par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, on obtient une masse d'un pourpre intense, dont la solution aqueuse présente tous les caractères de l'isoalloxanate d'ammonium.

Quand on ajoute goutte à goutte de l'eau de baryte à une solution chaude d'hydromalonylurée bibromée, il se forme un précipité violet qui disparaît d'abord par l'agitation, puis devient blanc et persistant. Ce précipité présente au microscope l'aspect de l'alloxanate ; séché à 100 degrés, il a donné à l'analyse 44,7 pour 100 de baryum. Or, suivant Liebig et Wöhler, l'alloxanate de baryum séché à 120 degrés retient $\frac{1}{2}$ molécule d'eau qu'il ne perd qu'à 150 degrés et est représenté par la formule

$$2(C^4H^2Az^2O^5Ba) + H^2O.$$

Cette formule exige 44,8 pour 100 de baryum.

L'action de l'ammoniaque ou de la baryte sur l'hydromalonylurée bibromée n'ayant pas donné de résultats satisfaisants, j'ai essayé de convertir ce corps en alloxane au moyen de l'oxyde d'argent, pensant réaliser l'équation

$$C^4H^4Br^2Az^2O^3 + 4\,AgHO$$
$$= C^4H^2Az^2O^4 + 2\,AgBr + 2\,Ag + 3\,H^2O\,;$$

il se forme effectivement dans cette réaction du bromure d'argent et de l'argent réduit ; mais le corps obtenu diffère de l'alloxane et de l'acide dialurique. Je n'ai pu l'obtenir à l'état de pureté ; c'est une masse gommeuse mélangée de cristaux, donnant avec l'eau de baryte un précipité blanc qui devient violacé à l'air, et se colorant facilement en pourpre par l'ammoniaque.

L'acide azotique n'agit pas, même à l'ébullition, sur l'hydromalonylurée bibromée.

Corps $C^8H^5BrAz^4O^4$.

Ce composé se produit en même temps que le malolacturile hexabromé, et le dérivé amorphe

$$C^8H^4Br^4Az^4O^5,$$

dans l'action du brome sur l'acide malyluréique en présence de l'eau. On emploie 2 parties de brome, 1 partie d'acide et 4 parties d'eau ; on chauffe à 100 degrés pendant huit à dix heures, on évapore à siccité, on lave le résidu avec quelques gouttes d'eau froide pour enlever l'acide oxalique et le bromure d'ammonium, puis on le fait dissoudre dans 400 fois son poids d'eau bouillante. On sépare, après le refroidissement, le corps peu soluble, et l'on concentre les eaux mères au huitième ; au bout de douze heures, il se sépare des paillettes légères, mal déterminées, colorées en jaune, et que l'on purifie par une recristallisation dans l'eau.

Un peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, ce corps se dissout dans 15 à 20 fois son poids d'eau bouillante.

Il a donné à l'analyse :

I.	Matière..........	0,285
	Acide carbonique...	0,324
	Eau..............	0,053

II.	Matière	0,301
	Acide carbonique	0,3465
	Eau	0,065
III.	Matière	0,199
	Bromure d'argent	0,126
IV.	Matière	0,2495
	Bromure d'argent	0,1555
V.	Matière	0,3305
	Azote	49^{cc},6
	Température	13°
	Hauteur	761^{mm}.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	31,00	31,39	»	»	»
Hydrogène	2,06	2,39	»	»	»
Brome	»	»	26,94	26,51	»
Azote	»	»	»	»	17,7

La formule $C^8H^5BrAz^4O^4$ exige :

Carbone	31,89
Hydrogène	1,66
Brome	26,57
Azote	18,60
Oxygène	21,18
	100,00

La formule, que les analyses seraient insuffisantes à établir, a été contrôlée par la réaction que ce corps subit sous l'influence du brome. Chauffé avec du brome et de l'eau, il se convertit en hydrobibromomalonylurée.

$$C^8H^5BrAz^4O^4 + 4Br + 2H^2O = 2C^4H^4Br^2Az^2O^3 + HBr.$$

Il se détruit à 142 degrés sans fondre préalablement.

§ II. — Constitution des uréides maliques.

Les formules de constitution de l'acide malyluréique et de son amide doivent être dérivées de celle de l'asparagine.

Celle-ci étant l'amide de l'acide aspartique ou amidosuccinique

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH{-}AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

peut être représentée par deux formules différentes, suivant que l'un ou l'autre des groupes CO^2H est remplacé par le groupe $CO\,AzH^2$. En d'autres termes, il peut y avoir deux amides aspartiques

$$\overset{\text{I.}}{\left.\begin{array}{l} CO,AzH^2 \\ | \\ CH{-}AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}\right\}} \text{ et } \overset{\text{II.}}{\left\{\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH{-}AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO{-}AzH^2 \end{array}\right.}$$

A laquelle des deux formules correspond l'asparagine ?

On sait que l'urée, en réagissant sur les acides amidés, comme le glycocolle, la sarcosine, s'y unit avec élimination d'ammoniaque et d'eau, et que le groupement de l'urée se fixe là où était le résidu AzH^2 de l'acide amidé ; ainsi, avec la sarcosine, on a, suivant M. Heintz,

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2{-}Az(CH^3) \\ | \\ CO^2H \end{array}}_{\text{Sarcosine.}} + \underbrace{CO\begin{array}{l}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{array}}_{\text{Urée.}} = \underbrace{\begin{array}{l} CH^2{-}Az(CH^3) \\ | \\ CO{-}AzH \end{array}\!\!>CO}_{\text{Méthylhydantoïne.}} + H^2O + AzH^3.$$

L'urée réagit de la même façon sur l'asparagine, ainsi

que nous l'avons établi, pour donner l'amide malyluréique.

Si l'asparagine possède la formule de constitution I, l'amide malyluréique sera

I

$$\begin{array}{l} CO-AzH^2 \\ | \\ CH-AzH^2 \\ |\quad\quad | \\ CH^2\ CO \\ |\quad\quad | \\ CO-AzH^2 \end{array}$$

Si, au contraire, elle possède la formule II, l'amide malyluréique sera

II.

$$\begin{array}{l} CO-AzH\diagdown \\ |\qquad\qquad\quad >CO \\ CH-AzH\diagup \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO-AzH^2 \end{array}$$

Par conséquent l'acide malyluréique sera

$$\text{I.}\ \left.\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH-AzH \\ |\quad\quad | \\ CH^2\ CO \\ |\quad\quad | \\ CO-AzH \end{array}\right\}\ \text{ou bien}\ \text{II.}\ \left\{\begin{array}{l} CO-AzH\diagdown \\ |\qquad\qquad\quad >CO \\ CH-AzH\diagup \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}\right.$$

Avec la formule I, l'acide malyluréique pourra donner une uréide renfermant un acide à 3 atomes de carbone, c'est-à-dire appartenant au groupe de l'alloxane. Avec la seconde formule on arriverait au contraire à une uréide renfermant un résidu d'acide à 2 atomes de carbone, c'est-à-dire dérivée du groupe parabanique.

Comme, en fait, l'acide malyluréique fournit des isoalloxanates, ce sont les formules marquées du chiffre I

qui me semblent devoir être adoptées pour l'asparagine, l'amide malyluréique et l'acide malyluréique.

Il est moins facile d'établir la constitution des dérivés bromés, corps plus complexes. Cependant le malolacturile pourrait être

$$\begin{array}{lllllll}
\mathrm{AzH} & - & \mathrm{CH} & - \mathrm{CO} - & \mathrm{Az} & - & \mathrm{CBr^2} \\
| & & | & & | & & | \\
\mathrm{CO} & & \mathrm{CBr^2} & & \mathrm{CO} & & \mathrm{CBr^2} + \mathrm{H^2O} \\
| & & | & & | & & | \\
\mathrm{AzH} & - & \mathrm{CO} & & \mathrm{AzH} & - & \mathrm{CO}
\end{array}$$

c'est-à-dire qu'il serait formé par l'union de l'acide malyluréique bibromé et de l'éthylène-lactylurée tétrabromée. Quant au corps qu'on en peut dériver et qui renferme $C^9H^4Br^4Az^4O^5$, il me paraîtrait prématuré de chercher à établir sa constitution.

Le corps $C^9H^6Br^2Az^4O^5$, fournissant le lactomalurile hexabromé par l'action du brome et de l'eau, est peut-être

$$\begin{array}{lllllll}
\mathrm{AzH} & - & \mathrm{CH} & - \mathrm{CO} - & \mathrm{Az} & - & \mathrm{CBr} \\
| & & | & & | & & \| \\
\mathrm{CO} & & \mathrm{CH^2} & & \mathrm{CO} & & \mathrm{CBr} \\
| & & | & & | & & | \\
\mathrm{AzH} & - & \mathrm{CO} & & \mathrm{AzH} & - & \mathrm{CO}
\end{array}$$

C'est un composé non saturé.

Il en est de même du corps $C^8H^5BrAz^4O^4$, qu'il est permis d'écrire

$$\begin{array}{lllllll}
\mathrm{AzH} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{Az} & - & \mathrm{CBr} \\
| & & \| & & | & & \| \\
\mathrm{CO} & & \mathrm{CH} & & \mathrm{CO} & & \mathrm{CH} \\
| & & | & & | & & | \\
\mathrm{AzH} & - & \mathrm{CO} & & \mathrm{AzH} & - & \mathrm{CO}
\end{array}$$

Enfin l'hydrobromomalonylurée $C^4H^4Az^2Br^2O^3$ peut être comparée à l'acide dialurique, et elle est représentée soit par

$$\begin{array}{lll}
\mathrm{CBr^2} - \mathrm{AzH} & \diagdown & \\
| & & \mathrm{CO} \\
\mathrm{CH, OH} & & \\
| & \diagup & \\
\mathrm{CO} - \mathrm{AzH} & &
\end{array}$$

soit par

```
CH,OH-AzH
|         \
CBr²       CO
|         /
CO  -  AzH
```

formules de constitution analogues à celle de l'acide dialurique (tartronylurée).

```
CO-AzH
|      \
CH, OH  CO
|      /
CO-AzH
```

Par leur transformation en isoalloxânates, ces corps se rattachent à la série de l'alloxane.

TROISIÈME PARTIE.

CONSTITUTION DE L'ACIDE URIQUE.

L'acide urique se dédouble, par oxydation et hydratation, en urée et en alloxane

$$\underbrace{C^5H^4Az^4O^3}_{\text{Acide urique.}} + O + H^2O = \underbrace{COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}}$$

L'alloxane elle-même pouvânt être rattachée à l'acide dialurique $C^4H^4Az^2O^4$, dont elle dérive par oxydation, il est permis de regarder l'acide urique comme se dédoublant par simple hydratation en urée et en acide dialurique

$$\underbrace{C^5H^4Az^4O^3}_{\text{Acide urique.}} + 2H^2O = COAz^2H^4 + \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Acide dialurique.}}$$

L'alloxane étant la mésoxalylurée

```
CO-AzH
|      \
CO      CO
|      /
CO-AzH
```

et l'acide dialurique la tartronylurée

$$\begin{array}{l} CO-AzH \diagdown \\ | \qquad\qquad CO \\ CH,OH \\ | \qquad\qquad \diagup \\ CO-AzH \end{array}$$

il en résulte que l'acide urique renferme un groupement de 3 atomes de carbone, résidu de l'acide mésoxalique ou de l'acide tartronique, substitué à une partie de l'hydrogène de 2 molécules d'urée ou de cyanamide.

C'est sur cette considération première qu'on s'est basé pour établir diverses formules de constitution de l'acide urique : telles sont les formules de Kolbe et d'Erlenmeyer.

La formule de Kolbe (¹)

$$\begin{array}{l} CO-AzH-C-Az \\ | \\ CH,OH \\ | \\ CO-AzH-C-Az \end{array}$$

présente l'inconvénient de ne pas tenir compte de la chaîne fermée d'urée qui existe dans l'alloxane.

La formule d'Erlenmeyer (²)

$$\begin{array}{l} \qquad AzH-CO \\ \quad\diagup \qquad\quad | \\ CO \qquad\quad CH-Az-C-AzH, \\ \quad\diagdown \qquad\quad | \\ \qquad AzH-CO \end{array}$$

qui explique bien le dédoublement de l'acide urique en urée et en mésoxalylurée, ne saurait être exacte, puisque M. Mulder (³) a obtenu par synthèse un acide (*acide isourique*) qui, d'après sa synthèse, doit être représenté par la formule d'Erlenmeyer et qui diffère de l'acide urique. De

---

(¹) Kolbe, *Journal für praktischen Chemie*, 2ᵉ série, t. I, p. 134.

(²) Erlenmeyer, *Zeitschrift für Chemie*, t. XII, p. 176.

(³) Mulder, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 1233; 1873.

plus, M. Baeyer [1], en 1864, a combiné la dialuramide à l'acide cyanique et obtenu l'acide pseudo-urique, qui renferme une molécule d'eau de plus que l'acide urique. Cet acide pseudo-urique a pour formule

```
     AzH–CO
    /     |
CO        CH–AzH–CO–AzH²,
    \     |
     AzH–CO
```

formule tout à fait analogue à celle que M. Erlenmeyer attribue à l'acide urique. Or l'acide pseudo-urique donne bien de l'alloxane par l'acide azotique, mais il ne fournit pas d'allantoïne par le peroxyde de plomb, preuve que sa constitution, et celle de l'acide iso-urique diffèrent de celle de l'acide urique.

Il est inutile de rappeler les autres formules de M. Erlenmeyer, celles de MM. Hübner, Strecker, Gibbs, Medicus, qui présentent les mêmes caractères d'incertitude.

La formation de l'alloxane par l'acide urique nous indique seulement que ce corps renferme un groupement à 3 atomes de carbone, attaché à 2 atomes d'azote d'une molécule d'urée ou de cyanamide; mais elle ne nous dit rien sur la manière dont l'autre résidu d'urée ou de cyanamide (le groupement CAz^2 qui fournit de l'urée dans le dédoublement de l'acide urique) se trouve attaché dans la molécule. C'est sur ce point que l'imagination se donne carrière dans toutes les formules qu'on a proposées.

Pour éclaircir ce point, la production d'alloxane est donc insuffisante; il nous faut chercher un dédoublement de l'acide urique fournissant un corps qui renferme les 4 atomes d'azote de l'acide urique, c'est-à-dire un composé dans lequel les deux résidus de cyanamide ou d'urée ne soient pas séparés.

---

(1) BAEYER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 1; 1863.

Un dédoublement de cette nature a lieu dans l'action du peroxyde de plomb, du permanganate de potasse ou du ferricyanure de potassium sur l'acide urique ; en même temps il se dégage de l'acide carbonique.

$$\underbrace{C^5H^4Az^4O^3}_{\text{Acide urique.}} + O + H^2O = \underbrace{C^4H^6Az^4O^3}_{\text{Allantoïne.}} + CO^2$$

Or la constitution de l'allantoïne, longtemps douteuse et qui doit nous être d'un si grand secours pour déterminer celle de l'acide urique, nous est indiquée par sa synthèse au moyen de l'acide glyoxylique et de l'urée.

Si nous rapprochons cette formule

```
   /AzH-CO-AzH²
CH
 | \AzH \
        >CO
CO-AzH  /
```

de celle de l'alloxane,

```
CO - AzH
 |       \
CO        CO,
 |       /
CO - AzH
```

nous voyons que l'acide carbonique, produit en même temps que de l'allantoïne, doit être formé par 1 atome de carbone enlevé au groupe acide tricarboné ; cet atome de carbone ne peut être celui qui serait lié à 2 atomes d'azote dans l'acide urique.

Par conséquent, de la formule de l'alloxane et de celle de l'allantoïne, on déduit les relations suivantes pour les atomes d'azote et de carbone de l'acide urique, dont on arrive, pour ainsi dire, à constituer le squelette de la manière suivante :

```
 /Az-C Az
C
| \Az \
C      C
|     /
C-Az
```

Maintenant, comment y sont fixés les atomes d'hydrogène et d'oxygène? Comment se saturent les atomes de carbone et d'azote du schéma précédent ?

En admettant que l'un des deux groupes azotés soit à l'état de cyanamide et l'autre à l'état d'urée, on pourrait adopter l'une ou l'autre des formules

```
CH⟨AzH – CO – AzH²
|  \Az⟍
CO     C
|     ⫽
CO – Az
```

ou

```
CH⟨Az = C = AzH
|  \AzH⟍
CO      CO
|      /
CO–AzH
```

Mais en présence de la résistance que présente l'acide urique à l'action des alcalis, ce corps ne paraît pas être une urée composée, mais renfermer plutôt son azote à l'état de cyanamide, comme l'ont supposé M. Kolbe dans la formule citée plus haut, et M. Baeyer qui faisait de l'acide urique, la *tartronyldicyanamide*, avec la formule $C^4H^3O^3Az^2$ (AzCAzH).

Une réaction observée par MM. Strecker et Reinecke [1] vient à l'appui de cette manière de voir. Ces chimistes ont montré que l'acide urique se convertit, sous l'influence de l'hydrogène naissant, en xanthine et en sarcine, par simple enlèvement d'oxygène, de telle sorte que l'on a la série

$C^5H^4Az^4O^3$, acide urique.
$C^5H^4Az^4O^2$, xanthine.
$C^5H^4Az^4O$, sarcine.

---

[1] STRECKER et REINECKE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 119.

Comme la sarcine ne renferme plus qu'un atome d'oxygène, il est impossible d'admettre que l'oxygène de l'acide urique ait été enlevé à un groupe d'urée et, par suite, de supposer dans l'acide urique l'existence de l'urée.

La façon la plus simple de comprendre la transformation de l'acide urique en xanthine et en sarcine, c'est de supposer dans l'acide urique deux groupes OH que l'hydrogénation remplace par de l'hydrogène.

J'avais d'abord pensé à attribuer à l'acide urique la formule

```
        ╱Az = C = AzH
HO – C ⟨
     | ╲Az   ╲╲
   CH, OH      C
     |       ╱╱
   CO – Az
```

mais la synthèse de l'allantoïne n'avait pas encore été réalisée, et comme cette synthèse montre que le carbone auquel sont attachés 2 atomes d'azote n'a pas fixé d'oxyhydrile, je m'arrêterai à la formule suivante pour l'acide urique :

```
     ╱Az = C = AzH
CH ⟨
 |   ╲Az
 |  ╱OH  ╲╲
C ⟨         C
 |  ╲OH  ╱╱
CO – Az
```

Les deux groupes (OH) peuvent être stables, quoique liés à un même atome de carbone, comme ils le sont dans l'acide mésoxalique, les mésoxalates et les glyoxylates.

L'acide urique dérive donc d'une aldéhyde mésoxalique inconnue

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ C=O \\ | \\ C(OH)^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Il est formé par la substitution d'un résidu triatomique $C^3H^3O^3$ de cet acide-aldéhyde, à 3 atomes d'hydrogène de 2 molécules de cyanamide.

Cette formule s'accorde avec tous les dédoublements de l'acide urique et mène à la formule de la xanthine

$$\begin{array}{l} \quad\;\;\diagup Az = C = AzH \\ CH \\ \;|\quad\;\diagdown Az \diagdown\!\!\diagdown \\ CH,OH \quad\;\; C \\ \;| \qquad\qquad \diagup\!\!\diagup \\ CO - Az \end{array}$$

et à celle de la sarcine (hypoxanthine)

$$\begin{array}{l} \quad\;\;\diagup Az = C = AzH \\ CH \\ \;|\quad\;\diagdown Az \diagdown\!\!\diagdown \\ CH^2 \qquad\;\; C \\ \;| \qquad\qquad \diagup\!\!\diagup \\ CO - Az \end{array}$$

à la sarcine se rattache la *guanine* $C^5H^5Az^5O$, qui n'est autre que l'amidosarcine

$$\begin{array}{l} \quad\;\;\diagup Az = C = AzH \\ CH \\ \;|\quad\;\diagdown Az \quad \diagdown\!\!\diagdown \\ CH(AzH^2) \;\; C \\ \;| \qquad\qquad\quad \diagup\!\!\diagup \\ CO \;\; - \;\; Az \end{array}$$

C'est donc à la reproduction des acides-aldéhydes correspondant à l'acide mésoxalique, à l'acide tartronique, à l'acide malonique, qu'il faut s'attacher pour réaliser la synthèse de l'acide urique et de ses congénères. Mais tous les essais que j'ai faits dans cette voie sont restés infructueux et ne m'ont donné aucun résultat satisfaisant.

CONCLUSION.

Des recherches expérimentales exposées dans la seconde partie de ce travail il résulte les faits suivants :

1° Les acides aldéhydiques et acétoniques en réagissant

sur l'urée, donnent naissance à des composés absolument analogues, par leur constitution et leurs réactions, aux dérivés uriques proprement dits.

2° La diuréide glyoxylique n'est autre que l'allantoïne;

3° Le pyvurile, homologue de l'allantoïne par sa formule brute, l'est également par ses réactions et sa formule de constitution.

4° Ce corps et les autres uréides pyruviques se rattachent de plus à la série urique par leur dédoublement final en acide parabanique, dont la synthèse totale est ainsi opérée.

5° Cette reproduction de l'acide parabanique et celle de l'allantoïne réalisent la synthèse de tous les dérivés uriques du groupe parabanique.

6° Les uréides maliques sont constituées comme les dérivés uriques ; ce sont des chaînes fermées dans lesquelles un groupement diatomique est substitué à 2 atomes d'hydrogène d'une seule molécule d'urée.

7° Ces uréides maliques se rattachent au groupe des composés alloxaniques, puisqu'elles fournissent des isoalloxanates.

8° Enfin ces recherches font connaître, avec une plus grande apparence de certitude, la constitution de l'acide urique, de la sarcine, de la xanthine et de la guanine, et font prévoir leur synthèse.

Dans le cours de ces recherches, j'ai été aidé par M. A. Bidet, qui m'a secondé avec beaucoup de zèle et d'intelligence; je tiens à l'en remercier en publiant ce travail d'ensemble.

MESURE DE L'INTENSITÉ CALORIFIQUE DES RADIATIONS SOLAIRES ET DE LEUR ABSORPTION PAR L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE;

PAR M. A. CROVA,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

L'étude de l'intensité calorifique des radiations solaires et de leur transmissibilité à travers notre atmosphère est une de celles qui intéressent le plus directement la Physique du globe, et qui peuvent fournir les indications les plus utiles à la Météorologie et à la Climatologie de chaque contrée.

D'une part, en effet, la partie des radiations solaires qui, arrivant à la surface du sol, est absorbée et pénètre plus ou moins profondément dans sa masse, influe d'une manière immédiate sur les phénomènes de la végétation et sur les mouvements de l'atmosphère, qui emprunte au sol une partie de la chaleur qui lui est ainsi communiquée. D'un autre côté, la partie de ces radiations qui est absorbée par l'atmosphère, principalement dans ses parties les plus basses, les plus denses et les plus riches en vapeur d'eau et en poussières de tout genre, influe d'une manière directe sur les variations atmosphériques qui sont accusées par le baromètre, le thermomètre, l'hygromètre, et sur les courants aériens.

La radiation solaire constitue donc le moteur universel de toutes les actions météorologiques, et l'on doit s'étonner, à juste titre, qu'une étude aussi importante ait une si faible part dans les observations usuelles. Mais les études actinométriques exigent des manipulations délicates et des calculs qui ne sont abordables que par ceux qui en font une étude spéciale; de plus, il importe de mesurer l'intensité calorifique de la totalité des radiations qui arrivent à la surface

du sol, et les instruments les plus répandus ne permettent que la mesure de la partie de ces radiations qui est transmise à travers une lame de verre dont la transparence est sujette à changer, et qui ne laisse arriver à l'instrument de mesure que la proportion variable de ces radiations qui est transmise à travers l'enveloppe vitreuse. Tels sont les actinomètres d'Herschel ou de Robinson, celui d'Ericsson et les thermomètres noir et brillant dans le vide d'Arago.

Le pyrhéliomètre de Pouillet convenablement modifié, et tous les autres instruments de construction analogue, recevant directement les rayons solaires, permettent des mesures absolues de la radiation totale, et conduisent à des résultats directement comparables entre eux. Mais, l'usage de ces instruments étant difficile, il serait utile que dans les principaux observatoires des mesures précises puissent être entreprises dans ce sens. Ces observations seraient comparables, et leur discussion conduirait à des résultats importants pour les études relatives à l'Astronomie, à la Physique du globe et à la Météorologie. En effet, l'intensité de la radiation solaire qui arrive à la surface de notre globe dépend d'un grand nombre de causes, parmi lesquelles nous pouvons distinguer :

1° Celles qui ont leur origine dans le Soleil lui-même, c'est-à-dire la quantité variable de chaleur émise par les divers points de la surface solaire, et l'inégalité du pouvoir absorbant de son atmosphère pour les radiations qu'il émet. Ces deux causes pourraient faire varier l'intensité de la radiation émise par les deux hémisphères du disque solaire, comme l'a avancé le P. Secchi (1); il est vrai que, d'après les mesures plus récentes de M. Langley (2) et de

---

(1) P. Secchi, *Le Soleil*, 2e édition, t. I, p. 205.

(2) *Sur la température relative des diverses régions du Soleil* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 819 et 935).

M. Ericsson [1], les deux hémisphères du Soleil enverraient exactement la même chaleur, et que celle-ci serait symétriquement distribuée dans tous les sens sur sa surface à partir de son centre. De plus le Soleil pourrait être, comme le pense M. Buys-Ballot, une étoile variable, et nous envoyer des radiations dont l'intensité passerait par un maximum et un minimum dans une période de temps déterminée. L'inégale répartition des taches solaires et leur périodicité doivent aussi influer notablement sur la chaleur émise par la surface du Soleil. Cette question, non encore résolue, a été étudiée avec beaucoup de persévérance par plusieurs astronomes (W. Herschel, Schwabe, Wolf, etc).

La détermination précise de la constante solaire, tentée par Pouillet, et qui dans l'état actuel de nos connaissances ne peut être déterminée qu'avec une approximation assez incertaine, permettrait d'étudier ces importantes questions. La mesure de cette constante devrait pour cela être répétée un grand nombre de fois et être l'objet de recherches continuées très-longtemps.

2° Les influences cosmiques, telles que l'affaiblissement de la radiation solaire qui pourrait être due, soit à une absorption possible produite par le milieu interplanétaire, soit à l'interposition périodique, entre la Terre et le Soleil, de portions d'anneaux formés par des nuées d'astéroïdes. Cette hypothèse, à laquelle les observations du passage d'étoiles filantes faites dans ces derniers temps donnent une grande probabilité, a été invoquée par plusieurs météorologistes pour expliquer des abaissements périodiques de température auxquels il paraissait impossible d'assigner une autre cause. Comme l'a fait remarquer M. Soret, de longues séries d'observations seraient nécessaires pour que l'on

---

(1) Éricsson, *Solar investigations* (*Nature*, vol. XII, october 14, 1875, et vol. XIII, december 9, 1875). — *Journal de Physique*, t. V, p. 288; 1876.

puisse éliminer par des moyennes l'influence variable et prépondérante qu'exerce l'atmosphère [1].

3° Enfin les causes terrestres, telles que la distance variable de la Terre au Soleil, et l'absorption que l'atmosphère terrestre fait subir aux radiations solaires sur les divers points du globe, soit en raison de sa constitution variable, soit à cause de la masse atmosphérique qu'ils doivent traverser et qui est variable aux diverses heures d'une même journée et aux diverses époques de l'année. Ces causes modifient puissamment les climats, en raison de l'inégale répartition de la vapeur d'eau et de l'influence prépondérante qui doit être attribuée aux vapeurs et aux poussières atmosphériques, d'après les travaux de M. Tyndall et de M. Soret.

L'étude de ces dernières causes nécessite des observations longtemps continuées sur les points où l'on veut étudier cette influence de l'atmosphère. Celle des deux premières exigerait des observations suivies sur des points choisis avec soin, à une altitude aussi grande que possible, sur lesquels les perturbations atmosphériques dues à des accidents locaux pourraient être négligées, et assez accessibles pour que des observations régulières pussent y être instituées.

Ce sont des études de ce genre que j'ai entreprises à Montpellier et sur divers points du département de l'Hérault; mais, avant d'exposer les résultats de mes recherches, je résumerai en peu de mots les principaux travaux qui ont été faits sur ce sujet; la discussion des méthodes employées par les divers observateurs trouvera sa place dans la partie de ce travail qui traite des appareils et de la méthode que j'ai adoptée dans mes propres recherches.

---

[1] *Voir*, sur ce sujet, le travail de M. E. Roche : *Recherches sur les offuscations du Soleil et les météores cosmiques* (*Mémoires de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier*, Section des Sciences, t. VII, p. 9).

Le premier travail dans lequel l'étude de la transparence de l'atmosphère pour les rayons émis par le Soleil et les autres astres ait été abordée d'une manière précise a été publié en 1729 par Bouguer. Les travaux de Bouguer sur ce sujet sont résumés dans l'Ouvrage qui parut après sa mort, en 1760, sous le titre : *Traité d'Optique sur la gradation de la lumière*.

Quoique Bouguer ait limité ses études à l'absorption des rayons lumineux, il n'existe pas moins une liaison intime entre ses travaux et ceux qui furent entrepris plus tard par d'autres physiciens sur l'absorption des radiations calorifiques dans leur passage à travers notre atmosphère. En effet, il formula le premier la loi logarithmique de l'absorption atmosphérique, et mesura par sa méthode photométrique l'intensité de la lumière de la Lune correspondant aux diverses hauteurs de cet astre au-dessus de l'horizon. Enfin il donna une méthode analytique rigoureuse qui permet de déterminer la masse d'air traversée par les rayons lumineux en fonction de la distance zénithale de l'astre qui nous les envoie. Il arriva à cette conclusion que la transmission verticale à travers l'atmosphère laisse en moyenne parvenir à la surface du sol 0,8123 de la lumière incidente.

Lambert, dans sa *Photométrie*, publiée aussi en 1760 (¹), donna des mesures de l'intensité de la radiation solaire obtenue en prenant la différence des températures indiquées par deux thermomètres dont l'un était exposé au soleil et l'autre placé à l'ombre. Il calcula les épaisseurs atmosphériques traversées par les rayons solaires, et en déduisit l'absorption produite par l'atmosphère; il arriva ainsi à ce résultat, que la lumière transmise verticalement est 0,5889

(¹) LAMBERT, *Photometria, sive de mensurâ et gradibus luminis, colorum et umbræ*. August. Vindelicorum; 1876. — On trouve une analyse de cet Ouvrage dans Montucla.

de la lumière incidente aux limites de l'atmosphère, c'est-à-dire un peu moins que les $\frac{3}{5}$. Bouguer avait trouvé plus des $\frac{4}{5}$.

En 1774, de Saussure (¹) fit des mesures comparatives au sommet du Cramont, à 2735 mètres au-dessus du niveau de la mer, et à Courmayeur, au pied de la montagne, à 1495 mètres d'altitude, au moyen de son héliothermomètre. Cet instrument se compose d'une boîte en bois doublée intérieurement d'une épaisse couche de liége noirci et fermée antérieurement par trois glaces bien transparentes et distantes l'une de l'autre de 1 $\frac{1}{2}$ pouce. Les rayons solaires tombant sur ces glaces pénétraient dans la boîte, où ils étaient absorbés par la surface noircie du liége; ainsi transformés en chaleur obscure, ils ne pouvaient traverser les glaces pour s'échapper au dehors, puisque le verre est athermane pour les radiations obscures. Un thermomètre placé dans la boîte indiquait alors une température assez élevée, dont la comparaison avec la température de l'air servait à mesurer l'intensité de la radiation. De Saussure put ainsi constater ce résultat important, que l'intensité calorifique des radiations solaires était plus considérable à la station la plus élevée, quoique la température de l'air y fût beaucoup plus basse qu'à la station inférieure. D'autres mesures, faites sur divers points des Alpes, confirmèrent l'exactitude de ce fait, qu'il expliqua comme Bouguer (²), par la plus grande transparence de l'air à de grandes altitudes. Mais il est évident que la nature même de l'instrument dont il s'est servi exclut toute possibilité de mesures précises.

J. Leslie, dans son *Essai sur la chaleur* (³), proposa dans le même but l'usage de son thermomètre différentiel,

---

(¹) De Saussure, *Voyages dans les Alpes*, t. II, p. 294, 315, 494 et 497.
(²) Bouguer, *Voyages au Pérou*, p. 51.
(³) Publié à Londres en 1814.

dont l'une des boules était noircie et l'autre brillante ; mais la différence de température des deux boules, lorsque l'instrument exposé au soleil est arrivé à un état stationnaire, ne peut servir de mesure à la radiation, car, en admettant que celle-ci soit complétement absorbée par la boule noire, la boule brillante en absorbe aussi une portion variable avec la composition des radiations incidentes, qui est elle-même variable avec l'absorption qu'elles ont déjà subie dans leur passage à travers l'atmosphère ; il serait aussi nécessaire de tenir compte du refroidissement inégal des deux boules par le rayonnement et par le contact de l'air.

En mesurant, au moyen de cet instrument, l'intensité de la radiation solaire à diverses heures d'une même journée, il trouva qu'à Édimbourg, par un beau temps, l'absorption atmosphérique arrête un quart des rayons qui seraient transmis sous une incidence verticale ; mais Kæmtz, dans sa *Météorologie,* fait remarquer que cet instrument accuse à la fois l'effet de la radiation directe du Soleil et celui des rayons réfléchis par l'atmosphère. Kæmtz, en mesurant la radiation due à la seule influence du Soleil, et en se servant de la formule de Bouguer, trouva qu'au sommet du Faulhorn l'absorption de la radiation solaire transmise sous une incidence verticale est de 30 pour 100 [1].

Les observations dont nous avons parlé jusqu'ici n'ont à peu près qu'un intérêt historique ; elles ne donnent que des rapports de radiation, et les méthodes au moyen desquelles elles ont été obtenues sont d'une exactitude très-contestable. Il n'en est pas de même de celles qui furent faites presqu'à la même époque par Pouillet à Paris, et par John Herschel au Cap de Bonne-Espérance. Jusqu'alors on avait exclusivement suivi la méthode des températures

---

(1) Kæmtz, *Lehrbuch der Meteorol.*, t. III, p. 14.

stationnaires ou *statiques*, tandis que Herschel et Pouillet firent usage de la méthode *dynamique*, qui consiste à observer le réchauffement de l'instrument au soleil pendant un temps déterminé, et à le corriger des refroidissements observés à l'ombre avant et après l'exposition au soleil. L'actinomètre d'Herschel ([1]) se compose d'un thermomètre dont le réservoir cylindrique, rempli d'une solution bleue de sulfate de cuivre ammoniacal, est muni dans le sens de son axe d'un piston plongeur que l'on peut enfoncer ou retirer à volonté au moyen d'une vis. On peut ainsi, tout en donnant à l'instrument une grande sensibilité, régler la colonne thermométrique de manière qu'à chaque observation elle ne dépasse pas les limites de la graduation. Ce thermomètre est enfermé dans une boîte en bois noircie intérieurement et fermée par une glace. On l'expose à l'ombre derrière un écran et l'on note sa marche pendant une minute, puis son réchauffement pendant une minute au soleil, enfin son refroidissement pendant une minute à l'ombre. Les degrés de cet actinomètre étant arbitraires, Herschel a proposé de les convertir en *actines*. L'actine représente l'intensité de la radiation solaire qui, tombant normalement sur une couche de glace, en fondrait, si elle était complétement absorbée, une épaisseur de $\frac{1}{1000}$ de millimètre par minute de temps solaire moyen ([2]).

L'instrument d'Herschel a les défauts de celui de Saussure, dont il n'est qu'un perfectionnement. Il n'en est pas de même de celui dont Pouillet s'est servi dans ses recherches.

Pouillet fit d'abord usage d'un héliothermomètre ([3])

([1]) *The Edinburgh Journal of Science*, t. III, p. 107; 1825. — *Result of astronomical observations made at the Cape of Good-Hope;* 1847.

([2]) *Royal Society's Instructions*, p. 58 et 65 (*The Admiralty Manual of scientific enquiry*. London, 1849, p. 287).

([3]) Pouillet, *Traité de Physique*, 1re et 2e édition, t. II.

composé d'un thermomètre dont le réservoir était placé au centre d'une enceinte maintenue à la température de zéro; les rayons solaires arrivaient à sa surface par une ouverture convenable pratiquée dans la paroi de l'enceinte; mais il l'abandonna bientôt pour faire usage des deux autres instruments [1]. L'un, qu'il nomma *pyrhéliomètre direct*, est certainement le plus précis dont on ait fait usage dans ce genre d'études, et il suffit de lui apporter quelques modifications dont nous parlerons plus loin, pour en faire un excellent instrument d'observation, donnant en calories l'intensité de la radiation solaire.

Il se compose d'une boîte cylindrique en argent, pleine d'eau, dans laquelle plonge un thermomètre, et dont la base circulaire est noircie et exposée normalement aux rayons solaires. En retranchant du réchauffement observé la moyenne des refroidissements observés à l'ombre avant et après l'exposition au soleil, on obtient l'élévation de température corrigée du refroidissement. On la multiplie par la valeur en eau du pyrhéliomètre pour obtenir le nombre de calories reçues sur la base circulaire de l'instrument pendant le temps de l'exposition au soleil. Pouillet calcula ses observations au moyen de la loi logarithmique de Bouguer, qu'il représenta par la formule

$$t = Ap^{\varepsilon},$$

dans laquelle t représente l'élévation de température du pyrhéliomètre, A la constante solaire, c'est-à-dire l'élévation de température que l'on observerait aux limites de l'atmosphère, p la proportion de chaleur transmise par l'atmosphère sous une incidence normale, et ε l'épaisseur atmosphérique traversée par les rayons solaires.

Il vérifia l'exactitude de cette formule en faisant usage de

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 24; 1838.

la formule de Lambert pour calculer les épaisseurs atmosphériques transmises par les rayons solaires à diverses heures de la journée; Pouillet trouva par cette méthode que la constante solaire est 1,763, c'est-à-dire qu'aux limites de l'atmosphère chaque centimètre carré exposé normalement aux rayons solaires reçoit par minute $1^{cal},723$, la calorie étant la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré C. la température de 1 gramme d'eau.

J. Herschel avait déduit à peu près à la même époque, de ses expériences faites au Cap de Bonne-Espérance, un nombre voisin de celui-ci. Pouillet conclut aussi de ses recherches que la proportion de chaleur transmise par l'atmosphère dans une direction verticale peut varier de 0,72 à 0,78 selon les jours, le coefficient de transmission demeurant constant pendant une même journée. Nous verrons plus loin quelles sont les causes d'erreur qui affectent les résultats obtenus par Pouillet.

Pouillet se servit aussi d'un autre instrument, le pyrhéliomètre à lentille, qui se compose d'un calorimètre sur lequel une large lentille concentre les rayons solaires. Il proposait son usage dans les cas où l'on ne peut pas faire les expériences dans un air calme; mais l'usage de cet instrument nécessite une correction, relative à l'absorption exercée par le verre de la lentille.

MM. Bravais et Martins [1] ont fait usage de ce dernier instrument dans les expériences comparatives qu'ils firent en 1844 sur le grand plateau du mont Blanc, à 3930 mètres au-dessus du niveau de la mer, et à Chamounix; la différence de niveau de ces deux stations est de 2890 mètres. Les deux pyrhéliomètres, préalablement comparés avec soin, furent observés au même instant aux deux stations.

---

[1] *Des causes du froid sur les hautes montagnes* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 210; 1860). — *Voir*, pour le calcul des expériences, BRAVAIS, *Voyages en Scandinavie* (*Météorol.*, t. III, p. 337).

Les résultats de leurs expériences les conduisirent à démontrer, comme de Saussure, mais au moyen de mesures beaucoup plus précises, que le rayonnement solaire est plus intense sur la montagne, quoique la température de l'air y fût de 22 degrés plus basse que dans la vallée. M. Martins, discutant les mesures de la température du sol faites en 1842 par Peltier et Auguste Bravais au sommet du Faulhorn et celles qu'il a faites avec Bravais en 1844 sur ce même point, arrive aussi à conclure que l'échauffement relatif du sol est beaucoup plus considérable sur la montagne que dans la plaine, ce qui provient de l'intensité plus considérable de la radiation solaire à de grandes hauteurs.

Nous devons rapprocher de ces résultats les recherches faites en 1864 par M. Martins (1), sur l'échauffement au soleil de deux masses égales de terre de même nature, exposées dans les mêmes conditions, l'une au sommet du Pic du Midi, à une hauteur de 2877 mètres au-dessus de la mer, et l'autre à Bagnères; la différence de niveau des deux stations était de 2326 mètres. L'excès thermique moyen du sol à 5 centimètres de profondeur fut, aux deux stations, dans le rapport de 10 à 22, c'est-à-dire plus du double sur la montagne que dans la plaine.

En 1842, J. Forbes (2) publia un travail considérable sur l'absorption que subissent les rayons solaires dans leur

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIX, p. 646. — *Mémoires de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier;* 1859.

(2) James Forbes, *On the transparency of the atmosphere, and the law of extinction of the solar rays in passing trough it* (*Backerian Lecture, Philosophical Transactions*, Part II, p. 235; 1842). — *Bibliothèque universelle de Genève*, t. LXI; 1842. — J. Forbes, *Notice of experiments on the diminution of intensity sustened by the Sun's rays in passing through the atmosphere* (*Edinb. Roy. Soc. Proceed.*, t. I. p. 55-56; 1845). — *Philosophical Magazine*, septembre 1842.

passage à travers l'atmosphère. En 1832, J. Herschel attira l'attention de J. Forbes sur l'importance qu'auraient des observations actinométriques faites simultanément au sommet et à la base d'une haute montagne. Il lui confia deux de ses actinomètres qui furent comparés avec soin l'un et l'autre. Avec cet instrument, J. Forbes fit, en 1832, de très-nombreuses observations en Suisse sur divers points des Alpes. Les plus remarquables sont celles qu'il fit avec le concours de Kæmtz sur le sommet du Faulhorn et à Brienz; ces deux stations sont séparées par une couche d'air de 6800 pieds. Les observations simultanées faites en ces deux stations donnèrent lieu à trois genres de discussion :

1° Calcul de l'absorption déduite des observations de la station supérieure seule ;

2° Même calcul d'après les observations de la station inférieure seule ;

3° Déduction de la comparaison des deux séries d'observations, de l'absorption exercée par la couche comprise entre les deux stations.

Forbes conclut de ses expériences que l'absorption atmosphérique n'est pas constante dans une même journée, mais que le coefficient d'absorption des rayons transmis va en diminuant d'autant plus que la masse atmosphérique déjà traversée est plus grande. Il arrive aussi à conclure qu'après avoir traversé une masse infinie d'air atmosphérique l'intensité des rayons transmis tendrait vers une valeur définie qui serait voisine du cinquième de leur intensité aux limites de l'atmosphère. D'après M. Forbes, l'absorption produite par l'atmosphère dans une transmission verticale réduirait la radiation incidente dans le rapport de 1 à 0,534.

Forbes attribue avec raison la variation du coefficient d'absorption à la non-homogénéité des radiations solaires qui se dépouillant, par leur transmission à travers l'atmosphère, des radiations les plus absorbables deviennent

d'autant plus riches en radiations plus transmissibles qu'elles ont traversé une plus grande masse atmosphérique. Il tient compte dans ses calculs de la masse de vapeur d'eau existant dans l'atmosphère, et attribue à sa présence une action prépondérante, devançant ainsi les travaux de Tyndall sur ce sujet. Il attribue une grande influence à l'état hygrométrique plutôt qu'à la tension absolue de la vapeur, et signale les anomalies qui proviennent du voisinage de deux stations d'altitude très-différentes et produites par les masses de vapeur qui du matin au soir se déplacent le long des montagnes. La seule inspection des courbes de ses observations permet de se rendre compte de cette influence; c'est là le grand écueil qu'ont à redouter les observateurs qui font des expériences simultanées à deux altitudes très-différentes.

Enfin Forbes donne pour valeur de la constante solaire 73 *actines*, ce qui donnerait $2^{cal},85$. Ce nombre, qui me paraît trop fort, est déduit du calcul de ses observations par la formule logarithmique dont il s'est servi, et qui diffère, comme nous le verrons, de celle de Pouillet.

En terminant son travail, Forbes fait remarquer que la formule logarithmique de Pouillet n'a pu être vérifiée que par une sorte de compensation d'erreurs qui tient à ce que, pour calculer les épaisseurs atmosphériques, Pouillet s'est servi de la formule de Lambert; cette formule donne en effet des résultats affectés d'une erreur en moins, d'autant plus grande que la masse traversée est plus considérable.

Le Mémoire de Forbes est précédé d'un historique très-complet de la question; il contient des observations nombreuses et des développements importants. Malheureusement, l'usage qu'il a fait de l'actinomètre d'Herschel pour ses déterminations ne permet pas de penser que les résultats numériques qu'il donne soient d'une grande exactitude.

M. Quetelet [1], en discutant une série de douze années d'observations faites à l'Observatoire de Bruxelles au moyen de l'actinomètre d'Herschel, a constaté que les observations faites en hiver, lorsque le soleil est peu élevé au-dessus de l'horizon, accusent une absorption par l'atmosphère moindre que celles qui sont faites pendant l'été. Il attribue ces différences à une constitution de l'atmosphère variable selon les saisons, et aussi à l'inexactitude de la loi de Bouguer.

M. de Gasparin [2], dans ses expériences faites à Orange, se servit d'un actinomètre composé d'une boule de cuivre mince peinte au noir de fumée, de 18 centimètres de diamètre, au centre de laquelle était la boule d'un thermomètre. Il fit usage de cet instrument pour mesurer la proportion de chaleur transmise par l'atmosphère : la *faculté d'accumulation* de la chaleur solaire dans son instrument était représentée par les nombres 5,736 à Versailles en août 1852, de 2 à 3 heures ; 7,132 le même mois à Orange ; 13,267 au Grand Saint-Bernard, à une altitude de 2491 mètres. M. Haëghens fit la même année des expériences à Versailles au moyen de cet instrument. Mais, quelque intérêt que présentent ces recherches, on ne peut en déduire aucune mesure absolue de la radiation, ni comparer les résultats obtenus avec les indications des autres actinomètres.

En 1862 et 1863, Waterston [3], Ericsson [4], puis le P. Secchi [5], firent successivement usage d'actinomètres

---

(1) *Annuaire météorol. de la France pour* 1850, p. 143 et suiv.

(2) De Gasparin, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI, p. 974.

(3) John-James Waterston, *On account of experiments on solar radiation* (*Astron. Soc. Month. Not.*, t. XXIII, p. 60 et 67, 1862, et *Phil. Mag.* t. XXIII, p. 497, 511 ; 1862).

(4) J. Ericsson, *Nature*, t. IV et V et t. XII ; Londres, october 14, 1875.

(5) Secchi, *Bullettino del Oss. del Coll. Romano*, p. 19 ; 1863. — *Le Soleil*, 2e édition, t. II, p. 234.

qui sont des améliorations de l'héliothermomètre de Saussure. Dans celui d'Ericsson, le réservoir du thermomètre se trouve au milieu d'une double enceinte dans laquelle on fait circuler un courant d'eau à température constante; mais les rayons solaires arrivent sur le thermomètre par une petite ouverture munie d'une glace bien transparente, circonstance qui, en modifiant la composition des radiations transmises, ne permet pas leur évaluation rigoureuse en unités de chaleur ni même leur comparaison. Le P. Secchi a supprimé cette glace et admis librement les rayons solaires sur la boule thermométrique noircie; avec un appareil ainsi modifié, il sera toujours possible de calculer le nombre d'unités de chaleur reçues dans l'unité de temps sur 1 centimètre carré, et de rendre ainsi les instruments comparables entre eux.

Le P. Secchi a constaté que la vapeur d'eau a une influence considérable dans l'absorption atmosphérique, et que, pour des hauteurs égales, la radiation du soleil est moindre en été qu'en hiver. Ces résultats confirment les recherches de M. Tyndall et de M. Garibaldi, de Gênes, sur le pouvoir absorbant de la vapeur d'eau, qui est moins abondante en hiver qu'en été.

M. Soret [1] a fait à Genève et sur divers points des Alpes de nombreuses déterminations d'intensités de la radiation solaire, au moyen d'un actinomètre analogue aux précédents, mais auquel il a apporté des modifications qui en rendent l'usage plus sûr et plus facile. Les rayons solaires sont directement reçus sur la boule du thermomètre noir; quand les observations sont faites à des altitudes très-différentes, elles reçoivent une correction due à la

---

[1] SORET, *Sur l'intensité de la radiation solaire* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 526, 1867, et t. LXVI, p. 810, 1868. — *Comptes rendus de la première session* (à Bordeaux) *de l'Association française pour l'avancement des Sciences*, p. 282; 1872.

vitesse inégale du refroidissement au contact de l'air, sous des pressions différentes. Enfin, en mesurant la transmissibilité des radiations à travers une couche d'eau d'épaisseur constante, à diverses époques de l'année, aux diverses heures de la journée et à des altitudes variables, il a trouvé que la proportion de la radiation transmise par l'eau est d'autant plus grande que la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air est plus considérable. Il est intéressant de rapprocher ce résultat de ceux de Melloni et de Volpicelli, qui opérant, soit avec une lame d'eau, soit avec des lames de nature différente, ont constaté l'inégale transmissibilité des rayons solaires aux diverses heures de la journée.

M. Soret a trouvé qu'en hiver la radiation solaire est plus intense qu'en été, pour des hauteurs égales du soleil; que la radiation est toujours plus forte par un temps sec que par un temps humide, quoique l'air paraisse plus transparent dans le second cas; que pour des hauteurs égales du soleil, les minima de radiation correspondent aux maxima de tension de la vapeur d'eau.

M. Soret a fait aussi de nombreuses déterminations sur divers points des Alpes, et des observations comparées sur le sommet du mont Blanc et à Genève. Il a trouvé que la radiation au sommet du mont Blanc est à celle que l'on observe à la même heure (midi) à Genève dans le rapport de 15,70 à 19,26. Il en a déduit des valeurs approchées de la constante solaire, en calculant ses observations au moyen d'une formule empirique. M. Soret a constaté aussi que la loi de Bouguer, exprimée par la formule de Pouillet, ne s'applique exactement ni aux observations faites dans la plaine, ni à celles qui sont faites sur les montagnes. Les nombreuses déterminations qu'il a faites dans des circonstances si variées seront directement comparables avec celles des autres actinomètres, dans lesquels les rayons solaires sont directement admis sur le thermomètre. Il suffira pour cela de connaître la valeur en calories

des degrés de son actinomètre. Car, comme le fait remarquer M. Soret, deux actinomètres de dimensions différentes donnent, dans les mêmes circonstances, des nombres différents; il est donc nécessaire de les étalonner en exprimant leurs degrés en unités de chaleur.

M. Desains ([1]) a fait, en collaboration avec M. Branly, des recherches dans lesquelles il s'est proposé d'étudier l'influence qu'exercent sur l'intensité de la radiation solaire et sur la composition des rayons solaires reçus les variations d'altitude, et, à une altitude déterminée, les variations de la hauteur du soleil, dans une même journée, la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air étant constante.

Il s'est servi d'un actinomètre très-sensible, composé d'une pile thermo-électrique montée parallactiquement de manière que son axe soit toujours dans la direction des rayons solaires. Les indications du galvanomètre qui reçoit le courant de la pile sont converties en unités de chaleur; il suffit pour cela de comparer l'indication de l'actinomètre électrique à celle d'un autre actinomètre analogue à celui du P. Secchi.

Si l'on connaît la valeur en eau de la boule du thermomètre et sa section, il sera toujours possible de réduire les différences de température des deux thermomètres en unités de chaleur, si l'on a déterminé préalablement la formule empirique du refroidissement du thermomètre noir dans l'air de l'enceinte.

([1]) DESAINS et BRANLY, *Recherches sur le rayonnement solaire* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 1133; 1869. — DESAINS, *Étude des radiations solaires* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1455; 1874. — DESAINS, *Recherches sur les radiations solaires* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 1470; 1875.

M. Desains a trouvé que la radiation solaire subit, en traversant sous un angle de 70 degrés avec la verticale la couche d'air de 1450 mètres d'épaisseur comprise entre le sommet du Righi et le lac de Lucerne, une perte de 17,1 pour 100; que la transmissibilité des radiations à travers une couche d'eau d'épaisseur constante est d'autant plus grande qu'elles ont déjà traversé une plus grande masse d'air; que les radiations solaires sont aussi plus transmissibles à travers l'eau le matin que le soir, et que ces différences paraissent s'effacer en hiver.

M. Desains fait remarquer qu'à cause de la difficulté d'obtenir des journées symétriques de part et d'autre du midi, et des variations de la quantité de vapeur contenue dans l'air, la formule de Pouillet ne peut conduire à une détermination précise de la constante solaire. Enfin il donne les résultats des mesures absolues de radiation qu'il a faites à Paris pendant les années 1874 et 1875.

M. Desains ayant démontré que la vapeur d'eau exerce sur la chaleur rayonnante la même absorption qu'une égale masse d'eau à l'état liquide, on conçoit la possibilité de calculer, en évaluant par sa méthode l'affaiblissement que subit la radiation solaire en traversant une masse d'eau connue, la masse totale de vapeur d'eau répandue dans l'atmosphère au moment de l'expérience.

MM. Exner et Röntgen (1) se sont servis, pour mesurer l'intensité calorifique de la radiation solaire, d'un instrument construit sur le même principe que le calorimètre de glace de M. Bunsen. On a ainsi plus de précision, et moins de corrections à faire aux données de l'expérience. Les valeurs obtenues par l'emploi de cet instrument ont été supérieures à celles de Pouillet.

---

(1) *Sitzungsberichte der Math. Naturw. Classe der Akademie der Wissenschaften iu Wien*, 26 février 1874.

M. Marié-Davy [1] a institué à l'Observatoire de Montsouris des observations continues faites au moyen de l'actinomètre d'Arago, composé de deux thermomètres, l'un brillant, l'autre noirci, dont les réservoirs sont placés au centre de deux ballons dans lesquels on a fait le vide. La différence de température des deux thermomètres exposés au soleil est considérée comme proportionnelle à l'intensité des radiations, qui, après avoir traversé le verre de l'enveloppe, arrivent aux thermomètres.

En Angleterre, on observe dans le même but le thermomètre d'Herschel [2], qui est un thermomètre à maxima dont la boule noircie est au centre d'un ballon vide d'air, afin de le soustraire à l'influence de l'agitation de l'air et des radiations obscures qui, comme on le sait, traversent difficilement le verre. L'instrument est couché sur le gazon et observé tous les jours. Arago avait perfectionné cet instrument en lui joignant un autre thermomètre à boule nue placé aussi dans le vide, mais ces instruments restèrent longtemps sans emploi. Lors de l'organisation de l'Observatoire de Montsouris, M. Ch. Sainte-Claire Deville entreprit des observations régulières au moyen de ces instruments, et donna aux ballons qui entourent les thermomètres un diamètre de 10 centimètres environ, afin de donner plus de régularité à l'échange de chaleur qui se fait entre le thermomètre chauffé par le rayonnement solaire et les parois plus froides du ballon. M. Marié-Davy a continué ses observations, mais il a fait usage de ballons plus petits, et a rendu tous les instruments comparables entre eux en réduisant leurs indications en degrés actinométriques.

---

(1) *Bull. de l'Observ. météorol. de Montsouris*, t. II, p. 80 (1873), et t. III, p. 133 et 189 (1874), et *Annuaire Météorol. de l'Observat. de Montsouris*, années 1874 et 1875.

(2) *Quarterly Journal of the Meteorolog. Society*, numéro d'avril 1874; London.

Le P. Secchi [1] critique les instruments de ce genre; il fait remarquer que leur usage est sujet à des perturbations qu'il est difficile d'évaluer.

Mais il ne faut pas demander à ces instruments des mesures précises de l'intensité calorifique de la radiation solaire; ils fournissent, d'après M. Marié-Davy, « le moyen le plus commode, sinon le plus précis, de mesurer l'éclairement du ciel aux diverses heures du jour et aux diverses époques de l'année. »

M. Violle [2] s'est servi dans ses recherches d'un actinomètre analogue à celui du P. Secchi, mais il a donné à l'enceinte une forme sphérique et un assez grand diamètre. Il a calculé avec soin l'influence du refroidissement et celle du rayonnement qu'envoient sur la boule thermométrique les parties du ciel voisines du Soleil. Il a fait des mesures d'intensité de la radiation solaire sur divers points des Alpes, et notamment des observations simultanées au sommet du mont Blanc, à une altitude de 4810 mètres, et au glacier des Bossons, à 1200 mètres d'altitude. Les indications de son actinomètre ont été réduites en unités de chaleur par la méthode qu'a employée M. Desains. Il a trouvé que l'intensité calorifique, étant de 2,392 au sommet du mont Blanc, n'est que de 2,022 au glacier des Bossons. Il déduit de ses observations la mesure de la constante solaire, qu'il a trouvée égale à 2,540.

Les recherches de M. Violle ont été faites dans le but d'obtenir une valeur approchée de la température du Soleil. Pour cela, il a comparé l'intensité de la radiation solaire avec le rayonnement de plusieurs sources de chaleur à haute température.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 26.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1425 et 1816 (1874), et t LXXXII, p. 729 et 896 (1876).

Nous n'avons pas ici à entrer dans les discussions qui eurent lieu à la suite de la publication des idées du P. Secchi sur la température du Soleil, et des communications diverses qu'elle provoqua ([1]). Nous ne nous occupérons donc pas de cette question : les différences énormes qui existent entre les nombres proposés par les divers physiciens qui s'en sont occupés prouvent que ces recherches ne peuvent encore être abordées avec précision, et nous pensons, avec M. Soret, que, dans l'ignorance où nous sommes des lois du rayonnement à de hautes températures, il est prématuré de vouloir fixer avec quelque précision la température du Soleil.

MÉTHODES D'OBSERVATION ET DE CALCUL ADOPTÉES DANS CES RECHERCHES.

Les mesures de la radiation solaire peuvent être faites dans des buts très-différents, et l'on a, selon les cas, employé diverses méthodes. On peut mesurer l'effet thermo-

---

([1]) SECCHI, *Sur la température solaire* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 26 et 301; 1870). — *Le Soleil*, 2e édition, t. II, p. 227. — VICAIRE, *Sur la température de la surface solaire* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 31 et 461; 1870). Obervations sur la Note de M. Vicaire, par MM. Faye, Sainte Claire-Deville, E. Becquerel et Fizeau (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 35-36). — H. SAINTE CLAIRE-DEVILLE, *Sur la mesure des températures très-élevées et sur la température du Soleil* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 145; 1872). — SORET, *Lettre à M. H. Sainte Claire-Deville sur la température du Soleil* (*Archiv. des Sciences phys.*, t. LII, p. 89; février 1875). — VIOLLE, *Sur la température du Soleil. Réponse à M. Soret* (*Annales de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. IV, novembre 1875). — *Réponse de M. Soret à la Note de M. Violle* (*Archives de Genève*, t. LV, p. 217, février 1876). — ERICSSON, *Solar Heat* (*Nature*, t. VI, p. 374; 1872). — FAYE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXII, p. 1123; 1871. — G. RAYET, *Revue des cours scientifiques*, p. 501; 1872. — BOUTAN, *Température du Soleil* (*Journal de Physique*, t. I, p. 154).

métrique produit par les radiations solaires sur des thermomètres brillants ou noircis, librement exposés au soleil ou protégés par une enveloppe de verre. Ce genre d'observations est surtout employé par les météorologistes, mais il a l'inconvénient de donner des indications dont l'interprétation est difficile.

Quelle est, en effet, la part des radiations obscures, si abondantes dans les rayons solaires, dans le résultat observé? Le verre les transmet en partie, en absorbe plus qu'il n'en transmet; il laisse passer en majeure partie les radiations lumineuses, aussi a-t-on préconisé l'emploi de ces instruments comme photomètres. Mais la température stationnaire du thermomètre dépend aussi en partie de celle de l'enveloppe de verre, et celle-ci est influencée par le degré d'agitation de l'air, de sorte que les observations faites par les temps calmes ne sont pas comparables à celles qui sont faites par les vents violents. De plus, à cause des lois du refroidissement, une même différence de température des deux thermomètres ne représentera pas une égale intensité de la radiation, selon que la température extérieure sera plus ou moins élevée. Des corrections notables devront être apportées aux indications obtenues.

Une autre méthode moins directe consiste dans l'observation de la température du sol à diverses profondeurs, ou d'une masse de terre contenue dans une caisse de dimensions déterminées. Le rayonnement solaire est absorbé par le sol, et la chaleur qui en résulte s'y propage suivant des lois qu'il est facile d'établir si le sol est homogène et si l'on en connaît la conductibilité. Ce genre d'observations peut rendre d'utiles services à la Météorologie et à l'étude de la végétation, mais il ne saurait être employé dans le but d'obtenir des mesures, même approchées, de la radiation.

Une mesure absolue de l'intensité calorifique de la radiation solaire est une véritable opération calorimétrique complète; mais elle doit être faite dans un temps aussi

court que possible, afin de réduire à leur plus petite valeur les perturbations causées par les variations de la température de l'air et le refroidissement produit par son agitation variable, et aussi afin que l'on puisse considérer la hauteur du Soleil comme constante pendant la durée de l'expérience.

1° On peut mesurer l'élévation de température d'une masse d'un corps dont on connaît la valeur en eau, et dont une partie de la surface, recouverte d'un enduit doué d'un pouvoir absorbant maximum, reçoit normalement les rayons solaires. Cette élévation de température corrigée du refroidissement donnera en calories la valeur de l'intensité calorifique de la radiation. C'est la méthode du pyrhéliomètre de Pouillet; c'est celle qui se rapproche le plus des méthodes rigoureuses employées en Physique pour les opérations de calorimétrie. On lui a donné le nom de méthode *dynamique,* par opposition à la suivante, dans laquelle on n'observe que des températures stationnaires.

2° La méthode *statique* consiste à observer la température stationnaire qu'atteint, sous l'influence des rayons solaires, un thermomètre dont le réservoir sphérique est placé dans une enceinte dont la température est entretenue constante. L'équilibre de température s'établit quand la chaleur absorbée dans l'unité de temps par la surface noire de la boule thermométrique est égale à celle qu'elle perd dans le même temps par le rayonnement et par le contact de l'air. Les formules de Dulong et Petit ne peuvent pas être toujours appliquées au calcul du refroidissement dans ces instruments, car elles ne s'appliquent qu'aux circonstances dans lesquelles elles ont été établies, et doivent être quelquefois modifiées selon la forme et les dimensions de l'enceinte. De plus, les excès thermométriques étant toujours peu considérables, elles peuvent être simplifiées sans perdre de leur précision. Chaque observateur devra donc étudier dans son instru-

ment les lois du refroidissement de son thermomètre, et, s'il doit opérer à de grandes altitudes, étudier l'influence des variations de pression dans les limites de ses expériences.

M. Soret ([1]) a discuté les avantages et les inconvénients de ces deux méthodes, et a adopté dans ses recherches la méthode statique. Cette méthode a en effet l'avantage de donner des observations continues et de n'exiger qu'une lecture, mais je ne crois pas qu'elle puisse être exclusivement employée. Dans bien des cas, lorsque, par exemple, la durée de l'observation est limitée, ou que le soleil subit des variations rapides d'éclat, ce qui arrive toujours quand il est près de l'horizon, la méthode dynamique s'impose à l'observateur. La méthode statique trouvera son application principalement dans les observations météorologiques. Elle est très-pratique; et si on ne lui demande que des observations à des heures déterminées, pourvu qu'elles soient assez éloignées du lever et du coucher du soleil, on pourra compter sur une grande précision, car on pourra, au moyen de formules convenables, tenir compte de toutes les influences perturbatrices, et obtenir des mesures absolues de l'intensité de la radiation.

Mais, pour arriver à ce dernier résultat, il faudra convertir les indications de l'instrument en unités de chaleur. Pour cela, on peut employer deux méthodes.

L'une consiste, comme nous l'avons dit, à mesurer la valeur en eau du thermomètre noirci et la section de sa boule, et à en déduire, par l'emploi des formules du refroidissement dans l'air, la quantité de chaleur que perd cette boule dans l'unité de temps; elle est égale à celle

---

([1]) *Recherches sur l'intensité calorifique des radiations solaires* (*Comptes rendus de la session, à Bordeaux, de l'Association française pour l'avancement des Sciences*, p. 282; 1872).

qu'elle reçoit du Soleil, puisque l'état stationnaire de température était obtenu au moment de l'observation.

Je préfère observer au même instant l'actinomètre que je veux ainsi étalonner et un pyrhéliomètre de Pouillet donnant directement la quantité de chaleur reçue sur l'unité de surface exposée normalement aux rayons solaires. Si l'observation est faite à midi, par un ciel très-pur et par un temps calme, la comparaison des deux instruments sera rigoureuse, car dans ces conditions la radiation solaire est constante pendant un temps considérable, puisque la hauteur du Soleil ne varie presque pas; de plus, par un temps calme, on peut calculer avec précision le refroidissement de l'instrument et obtenir des nombres exacts.

Je trouve à cette méthode les avantages suivants :

En premier lieu, la surface de la base du pyrhéliomètre de Pouillet est un cercle de 10 centimètres de diamètre, dont la surface peut être évaluée avec une grande précision si la base de la boîte est bien plane et ses arêtes bien vives. La mesure de la section de la boule d'un thermomètre peut, au contraire, comporter une erreur relative assez notable, car la boule n'est jamais sphérique, et ses dimensions sont si petites qu'une erreur absolue très-faible peut donner une erreur relative considérable. En second lieu, il me paraît extrêmement difficile de calculer avec beaucoup de précision la valeur en eau de la boule. Celle-ci, en effet, fait corps avec la tige, et il est impossible que dans l'évaluation de sa valeur en eau une partie de la chaleur absorbée par la portion de la tige voisine du réservoir ne vienne pas troubler les résultats; de plus, pendant l'échauffement de la boule au soleil, une partie de la chaleur absorbée doit nécessairement s'écouler par la tige par conductibilité, et la valeur en eau de la partie de l'instrument qui reçoit réellement la chaleur est plus grande que celle que l'on a calculée.

Dans ses travaux précédemment cités, M. Soret a insisté

sur l'influence perturbatrice de la tige du thermomètre, et a montré qu'elle n'est pas négligeable.

Dans l'impossibilité où nous sommes de tenir compte de cette influence, et à cause des erreurs auxquelles on est exposé, je préfère étalonner mes actinomètres en les comparant avec un pyrhéliomètre de Pouillet convenablement modifié. M. Soret signale d'autres inconvénients de la méthode statique, tels que le temps considérable qu'exige l'instrument pour atteindre la température stationnaire, et son défaut de sensibilité aux variations rapides de la radiation.

La méthode dynamique a aussi ses inconvénients, et l'un des plus graves a été signalé par M. Soret. On ne peut pas admettre, en effet, que le refroidissement que subit l'instrument par le rayonnement et le contact de l'air, pendant la durée de son exposition au soleil, soit exactement la moyenne des refroidissements observés à l'ombre avant et après son échauffement au soleil. La température de la face noire qui absorbe la chaleur doit être un peu supérieure à celle de la masse de l'instrument, pour qu'un flux de chaleur pénètre du dehors en dedans; de même, quand l'instrument se refroidit, la face noire rayonne plus de chaleur que les autres parties de l'instrument et se refroidit davantage.

Cette cause d'erreur est réelle, mais elle est très-faible; je me suis proposé de la réduire à sa plus petite valeur possible, en donnant à la masse de l'instrument une conductibilité pour la chaleur aussi grande que possible. Il suffit pour cela d'employer le mercure comme liquide calorimétrique à la place de l'eau, comme l'a fait M. Tyndall; si, en effet, la conductibilité de la partie qui s'échauffe par l'absorption des rayons solaires était infiniment grande, l'échange de chaleur du dehors au dedans ou l'échange inverse se feraient sous l'influence de différences de température tellement faibles qu'il serait diffi-

cile de les apprécier. Or l'eau qui remplit la caisse du pyrhéliomètre de Pouillet transmet difficilement la chaleur de la face noire de la boîte à sa masse totale; l'agitation continuelle de la boîte pendant son exposition au soleil ne suffit pas pour que la chaleur se répartisse rapidement dans toute la masse. Je rappellerai à ce sujet les difficultés que Péclet [1] eut à surmonter dans ses recherches sur la conductibilité des métaux; il constata que des erreurs très-notables étaient causées par l'adhérence au métal chauffé d'une couche d'eau très-mince qui, par sa mauvaise conductibilité, opposait un obstacle permanent à l'écoulement de la chaleur de la plaque de métal à la masse d'eau dont l'élévation de température devait servir de mesure à la chaleur transmise. Il ne put se mettre à l'abri de cette cause d'erreur qu'en adaptant contre la surface métallique des brosses qui, mises en mouvement par une manivelle pendant la durée de l'expérience, renouvelaient à chaque instant la couche d'eau en contact avec le métal.

Il est certain que cette cause d'erreur influe sur les résultats obtenus au moyen du pyrhéliomètre de Pouillet; elle est encore aggravée par cette circonstance que l'agitation de la caisse de l'instrument s'effectue par une simple rotation autour de son axe. Or il est difficile d'admettre que le mouvement de rotation de la boîte se communique à la masse d'eau intérieure, qui en vertu de son inertie glisse sur la boîte, sans se déplacer. Dans ces circonstances, l'influence de la couche d'eau adhérente au métal doit devenir considérable.

J'ai constaté, en effet, que ces causes d'erreur sont loin d'être négligeables. Dans ce but, je me suis servi de deux pyrhéliomètres de même construction, et je les ai observés conformément aux indications de Pouillet. Exposés au so-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. II.

leil à côté l'un de l'autre, ils marchaient à peu près d'accord, quoique j'aie constaté dans certains cas des différences difficiles à expliquer. J'ai aussi fait usage de deux pyrhéliomètres de Pouillet de construction différente : observés dans les mêmes circonstances, ils m'ont donné des différences encore plus notables. Souvent, après avoir lu le thermomètre, il suffisait de faire tourner d'une manière très-brusque et saccadée l'axe de l'instrument dans un sens et dans l'autre, pour voir le thermomètre remonter d'une fraction de degré, quoique l'instrument fût à l'ombre.

L'instrument dont je me sers comme pyrhéliomètre étalon, et qui est destiné à étalonner les actinomètres que j'emploie pour mes observations courantes ([1]), est représenté par la *fig.* 1. Il se compose d'une boîte cylindrique d'acier formée de deux coquilles réunies à leur circonférence par des vis; elles joignent hermétiquement, si l'on prend soin de recouvrir les faces en contact d'un léger enduit de minium et d'huile de lin. Je me suis assuré que ces boîtes, qui ont été construites par M. Golaz avec le plus grand soin, tiennent pendant plusieurs jours le vide de la machine pneumatique à mercure. La base circulaire de la boîte a exactement 10 centimètres de diamètre, et sa face latérale, qui a la forme d'un cylindre parfait, en découpe nettement la base suivant une arête vive; elle est polie avec soin pour diminuer l'influence du rayonnement.

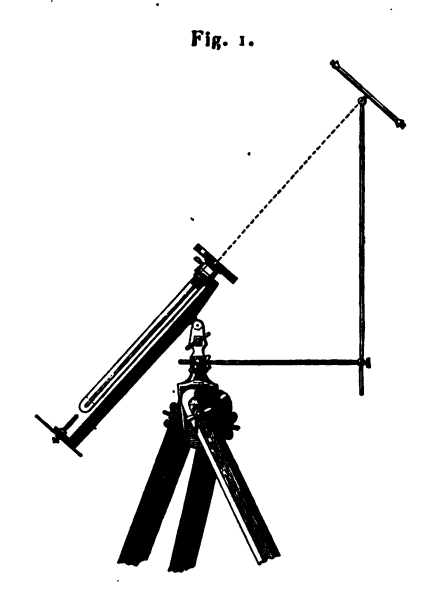
On la remplit de mercure; un thermomètre calorimétrique, construit par M. Baudin, est mastiqué dans une pièce en acier qui se visse sur l'orifice de la boîte et la ferme hermétiquement. Afin d'éviter la rupture possible de l'in-

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI, p. 1205; décembre 1875.

strument par la dilatation du mercure, le bouchon qui porte le thermomètre n'a été vissé à fond qu'après que la température de la boîte pleine de mercure eut été élevée à 60 degrés environ. Le réservoir du thermomètre est dans l'axe de la boîte, et l'axe de la tige est perpendiculaire à la base du cylindre; la tige est protégée par un manchon en verre mastiqué sur le bouchon. L'instrument est monté,

Fig. 1.



comme le pyrhéliomètre de Pouillet, sur une tige métallique mobile à charnière dans tous les sens, et un écran en laiton noirci, placé à l'extrémité opposée de la tige, permet de recevoir l'ombre de la boîte et d'orienter l'axe de l'instrument dans la direction du Soleil.

Mais il ne suffit pas, comme l'a recommandé Pouillet, de recouvrir d'une ou de plusieurs couches de noir de fumée la base de la boîte qui reçoit le rayonnement solaire. J'ai observé que la nature de l'enduit absorbant dont elle est recouverte exerce une influence notable sur les résul-

tats obtenus; si, en effet, la face recouverte ainsi de noir de fumée est en métal poli, on conçoit qu'une partie des radiations obscures pour lesquelles le noir de fumée est diathermane, comme l'a montré Melloni, traverse, sans être absorbée, la couche de noir de fumée, et que, réfléchie par le métal poli, elle la traverse de nouveau sans perte. L'indication de l'instrument sera d'autant plus affaiblie par cette circonstance que la radiation solaire sera plus riche en rayons obscurs, c'est-à-dire vers midi; à cette heure, et surtout aux époques de l'année où l'absorption atmosphérique est la plus faible, les radiations obscures sont plus abondantes, et dans le spectre solaire le maximum d'intensité calorifique se déplace au delà du rouge extrême, comme l'ont démontré Melloni, M. Tyndall et M. Desains. Le peu d'adhérence du noir de fumée à la surface métallique doit aussi être un obstacle à la communication de la chaleur absorbée par cette couche à la boîte calorimétrique. D'autre part, si, afin d'augmenter cette adhérence, on emploie une couche de vernis noir mat, sur laquelle on dépose du noir de fumée, en l'exposant à la flamme d'une bougie ou de l'essence de térébenthine, cette couche sera, par sa mauvaise conductibilité pour la chaleur, un obstacle à l'absorption complète de la chaleur.

Pour éviter ces inconvénients, j'ai cherché à rendre la couche absorbante entièrement métallique et à rendre intime son adhérence à la boîte calorimétrique.

Pour cela, je recouvre la base de cette boîte d'une couche de cuivre galvanoplastique à surface rugueuse; il suffit pour cela de faire fonctionner cette base comme électrode négative dans un bain de sulfate de cuivre, l'électrode positive étant constituée par une lame de cuivre. Le courant de deux éléments Bunsen suffit pour donner au dépôt l'aspect mat et légèrement rugueux qui est nécessaire. Il est inutile d'ajouter que l'on recouvrira d'un vernis isolant les parties de l'instrument qui ne doivent pas recevoir le dé-

pôt; mais, comme le contact du sulfate de cuivre et de l'acier provoquerait un dépôt floconneux de cuivre qui empêcherait l'adhérence de la couche, il sera nécessaire de cuivrer faiblement au préalable la surface qui doit recevoir le dépôt. Il suffit pour cela de l'immerger à froid pendant quelque temps dans une solution alcaline de tartrate double de potasse et de cuivre, en la mettant en contact avec une lame de zinc plongée dans la même solution : on obtient par ce procédé bien connu une mince pellicule de cuivre d'une grande adhérence, et sur laquelle on peut déposer une couche adhérente de cuivre galvanoplastique. Au sortir du bain galvanique, la surface cuivrée est plongée dans une solution très-acide de chlorure de platine et mise en communication avec le pôle négatif de quatre éléments Bunsen, dont le pôle positif communique avec une lame de platine placée en face de la boîte, dans le même bain. Le chlore se dégage sur la lame de platine, tandis qu'un dégagement abondant d'hydrogène a lieu sur la face cuivrée; il se dépose en même temps sur le cuivre un précipité de noir de platine fortement adhérent, qui, après la dessiccation, présente une surface noir mat entièrement métallique et faisant corps avec la boîte. On peut aussi passer cette surface noire à la flamme d'une bougie, afin d'augmenter, s'il est possible, son pouvoir absorbant.

En comparant deux pyrhéliomètres de même construction, dont l'un était simplement noirci à la fumée, tandis que l'autre était muni de la couche absorbante dont je viens de donner la préparation, j'ai pu constater que l'absorption est plus complète avec l'enduit métallique, et que l'intensité calorifique mesurée est toujours un peu supérieure dans ce cas. Je ne pense pas que l'absorption soit encore complète avec une surface ainsi préparée, mais elle se rapproche beaucoup plus du cas théorique d'une absorption intégrale, de sorte que les valeurs obtenues par son emploi se rapprochent davantage de celles que

donnerait une surface dont le pouvoir absorbant serait égal à l'unité.

Afin d'éviter la communication de la chaleur absorbée par la boîte aux autres parties métalliques de l'appareil, l'ajutage sur lequel se visse le thermomètre est entouré d'un cylindre en caoutchouc durci qui est fixé sur le support de l'instrument par une monture métallique. Une manivelle fixée sur ce cylindre permet de faire tourner l'instrument autour de son axe, afin de faciliter la lecture du thermomètre. Le tout est monté sur un pied à trois branches et placé en plein soleil. Un double écran de 20 centimètres de diamètre, monté sur des tiges mobiles, est placé au-dessus de l'instrument, à une distance de 50 à 60 centimètres. On l'écarte latéralement en faisant tourner la douille qui supporte les tiges de l'écran, lorsqu'on veut observer l'instrument au soleil.

Par ces dispositions, j'obtiens un instrument dont la valeur en eau, constante et absolument invariable, peut être déterminée une fois pour toutes en comparant les résultats d'un grand nombre de déterminations calorimétriques; l'emploi de l'eau comme liquide calorimétrique nécessite, au contraire, autant de déterminations différentes que l'on fait de séries d'expériences, à cause de la facilité avec laquelle elle peut s'évaporer, surtout si l'on se borne aux dispositions recommandées par Pouillet. La détermination de la valeur en eau de l'instrument est une opération fondamentale; elle détermine en effet la valeur absolue de toutes les mesures actinométriques, qui seront calculées au moyen du nombre fourni par le pyrhéliomètre.

Cette détermination était faite par Pouillet en pesant séparément la boîte d'argent et l'eau qu'elle contenait, et en calculant, au moyen des chaleurs spécifiques connues, la valeur en eau du système composé de la boîte, de l'eau contenue et de la partie plongée du thermomètre. Je

pourrais opérer de même avec mon pyrhéliomètre, mais je préfère mesurer directement la valeur en eau de toutes les parties de l'instrument qui participent à l'échauffement sous l'influence des rayons solaires. Il suffit de placer la boîte au-dessus d'un petit bec de gaz placé à 20 centimètres environ au-dessous de la face noircie, et d'attendre que l'instrument ait pris une température fixe, ce que l'on obtient facilement, dans l'air calme, en diminuant la hauteur de la flamme au moment où l'on veut atteindre cet état stationnaire. On plonge alors l'instrument dans un calorimètre à eau, et en opérant avec toutes les précautions adoptées dans la détermination de la chaleur spécifique des corps solides par la méthode des mélanges, j'obtiens avec précision la valeur cherchée. Cette méthode me paraît plus exacte, en ce sens que l'expérience directe peut mesurer des influences dont le calcul ne tiendrait pas compte, et qu'en répétant cette détermination un grand nombre de fois on peut obtenir une précision aussi grande que l'on voudra.

Mais cet instrument est lourd et très-fragile; il nécessite aussi des observations au soleil et à l'ombre qui doivent durer au moins cinq minutes, afin qu'il puisse donner des variations thermométriques assez accusées pour que l'erreur relative de l'observation soit assez faible; aussi je ne le considère que comme un étalon destiné à fixer par comparaison la valeur en calories des degrés de l'actinomètre que j'emploie pour mes séries d'observations.

La comparaison d'un grand nombre de séries m'a démontré, en effet, que les résultats des observations faites au milieu des villes populeuses sont souvent trop faibles et irréguliers; cet effet se produit surtout dans la matinée, quand les premières fumées commencent à s'élever des villes et que le réchauffement dû aux rayons solaires élève dans l'air des masses de vapeurs irrégulièrement distri-

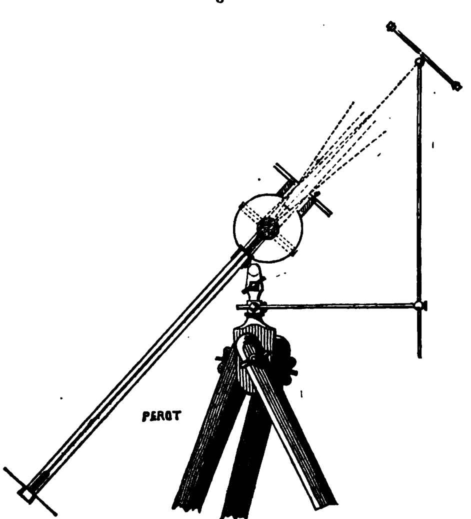
buées dans l'atmosphère. La direction du vent a aussi une grande influence, parce qu'elle oriente dans des sens différents les fumées, les vapeurs et les poussières qui s'élèvent au-dessus des villes, et que l'on aperçoit, quand on en est éloigné, sous la forme d'un brouillard grisâtre. Aussi est-il préférable de faire des observations actinométriques loin des centres populeux et, si l'on est obligé de les faire dans les villes, de choisir pour lieu d'observation un point où ces influences exercent des perturbations aussi faibles que possible. Sous ce rapport, la maison que j'habite à Montpellier est très-favorablement placée : située à la limite de la ville de Montpellier, au nord-ouest, elle a sa façade exposée au sud-est ; les jardins qui l'entourent, et l'éloignement de la partie industrielle de la ville, permettent de faire les observations actinométriques dans d'excellentes conditions, surtout si le vent souffle faiblement du nord-ouest ; dans ce cas, les vapeurs et les fumées sont entraînées rapidement loin du lieu d'observation. Le vent du sud-est produirait l'effet contraire ; mais, comme les observations ne sont possibles que par un très-beau ciel et que le beau temps n'est durable à Montpellier que par les vents du nord-ouest, on voit que les inconvénients provenant du voisinage de la ville sont très-réduits.

Cependant, toutes les fois que je l'ai pu, j'ai fait des séries d'observations, soit au bord de la mer, soit à la campagne ; aussi ai-je cherché à construire un appareil actinométrique léger et facilement transportable qui puisse me donner rapidement et avec beaucoup de précision des valeurs relatives du rayonnement solaire. A ce sujet, je ferai une remarque sur les noms que l'on a donnés aux instruments destinés à ce genre d'observations.

Herschel leur a donné le nom d'*actinomètre*, tandis que Pouillet a donné le nom de *pyrhéliomètre* à l'instrument qui lui a servi à mesurer la valeur absolue de l'intensité calorifique du rayonnement solaire, et a réservé le

nom d'*actinomètre* à d'autres instruments qui servent à mesurer le rayonnement nocturne. Afin d'éviter la confusion, et pour me conformer à un usage généralement adopté, je conserverai le nom de *pyrhéliomètre* aux instruments qui donnent directement la valeur absolue de l'intensité de la radiation en unités de chaleur, réservant le nom d'*actinomètre* à ceux qui, ne donnant que des rap-





ports de radiations, doivent être comparés préalablement à un pyrhéliomètre, si l'on veut en déduire des mesures absolues.

L'instrument qui me sert habituellement est donc un actinomètre. En voici la description :

Il se compose (*fig.* 2) d'un gros thermomètre à alcool absolu dont le réservoir sphérique a 40 millimètres environ de diamètre, et la tige 300 millimètres environ de longueur. La surface du réservoir est préalablement argentée par le procédé de M. Martin, afin de la métalliser, puis recouverte d'une mince couche de cuivre rugueux et

de noir de platine, ainsi que je l'ai déjà dit. L'extrémité du tube est munie d'une ampoule en partie pleine d'alcool absolu. Le réservoir contient quelques gouttes de mercure ; en renversant l'appareil, le réservoir en haut, et en l'exposant au soleil, on engage dans le tube capillaire un index de mercure aussi long que l'on voudra ; en relevant le tube, l'excédant de mercure retombe dans la boule, et l'instrument est prêt à être observé. Quand, à la suite de plusieurs observations, l'index approche de l'ampoule, on peut, en renversant de nouveau l'instrument et en l'exposant au soleil, engager un nouvel index et continuer à faire d'autres observations. Si la hauteur du soleil est trop grande pour que le mercure reste dans la boule, comme cela arrive dans le voisinage du solstice d'été à midi, on observe l'index de mercure comme d'habitude, et, avant qu'il ait rempli tout le tube, on redresse l'instrument, la boule en bas, et on l'expose au soleil ; on engage ainsi une colonne d'alcool dans le tube, et, en renversant l'instrument pour l'observer, un index d'alcool se trouvera compris dans la colonne de mercure. On pourra, par l'un ou par l'autre de ces moyens, selon les circonstances, observer pendant toute la durée d'une même journée avec le même instrument, et allier une grande précision à une sensibilité aussi grande que l'on voudra.

La boule de ce thermomètre est située au centre d'une enceinte sphérique en laiton de 10 centimètres environ de diamètre, polie à l'extérieur, noircie en dedans et munie, en face de la boule, sur le prolongement de l'axe du tube, d'un cylindre de bois qui porte deux écrans parallèles en plaqué d'argent, bien polis, munis d'une ouverture circulaire de 30 millimètres de diamètre. Cette disposition permet de régulariser le refroidissement de l'instrument et d'observer avec exactitude, même dans un air agité [1].

---

[1] M. Violle (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 301).

J'ai tenu à limiter ainsi la largeur du faisceau qui tombe sur la boule de l'actinomètre. Je crois qu'il est bon, pour obtenir une absorption complète, d'éviter que la radiation solaire ne tombe sur la boule thermométrique, en partie sous une incidence rasante. On sait que le pouvoir réflecteur des surfaces dépolies augmente beaucoup sous des incidences très-obliques, et que cette augmentation est d'autant plus sensible que la longueur d'onde des radiations est plus grande. Or les radiations qui ont la plus grande intensité calorifique sont précisément dans ce cas, de sorte qu'il paraît impossible d'obtenir une absorption complète, avec des surfaces noircies à la fumée ou même revêtues de l'enduit métallique absorbant dont j'ai parlé, quand l'incidence est rasante. Il est facile de s'en assurer, car, lorsqu'on noircit à la fumée une plaque métallique en l'exposant à la flamme d'une bougie, on y voit l'image rougeâtre et renversée de la bougie réfléchie par la surface du noir de fumée, si on la regarde sous une incidence rasante ; de même qu'en regardant sous la même incidence une lame de verre dépoli, on y voit l'image rougeâtre d'une bougie qu'on en approche.

Je pense que cette cause d'erreur doit influer sur les indications des actinomètres analogues à celui de Waterston. Dans mon actinomètre, au contraire, le diamètre de

---

dit qu'il est nécessaire d'entretenir autour de l'enveloppe de l'appareil une température constante au moyen d'un courant d'eau. Cette condition est, en effet, indispensable quand on fait usage de la méthode statique; mais dans mes appareils, où la méthode dynamique seule est employée, la température de l'enceinte ne varie que de quantités absolument inappréciables pendant les cinq minutes que dure chaque observation. On verra plus loin que sa valeur absolue est sans influence. La simplification qui résulte de cette suppression facilite beaucoup les recherches. J'ajouterai que mon actinomètre, qui reçoit librement les rayons solaires par une ouverture constante et sans l'interposition de substances transparentes, ne peut, pas plus que ceux de MM. Secchi et Soret, être considéré comme construit sur un type analogue à celui de l'héliothermomètre de Saussure.

la boule étant de 40 millimètres et celui du faisceau qu'elle reçoit n'étant que peu supérieur à 30 millimètres (à cause du diamètre apparent du Soleil), si l'instrument est bien centré, les rayons arrivent sur la boule sous une incidence assez faible pour que l'absorption soit à peu près complète.

Il est à remarquer qu'il importe peu, pour l'exactitude des mesures, que la chaleur absorbée se répartisse d'une manière uniforme dans la masse de l'alcool, ou que le liquide se partage dans le réservoir en couches superposées inégalement chaudes; la marche de l'index totalise en effet la somme des dilatations des diverses parties de la masse liquide, et, comme dans aucun cas les différences de température de ses diverses parties ne peuvent excéder 1 ou 2 degrés, la dilatation totale sert réellement de mesure à la quantité de chaleur absorbée, comme cela a lieu dans le calorimètre à mercure de MM. Favre et Silbermann. Tout au plus pourrait-on objecter que la masse de liquide contenue dans le réservoir varie avec la température; mais cette influence est négligeable, et l'on pourrait en tenir compte si c'était nécessaire, en étalonnant l'instrument à des températures différentes, en été et en hiver.

L'axe de l'instrument est orienté vers le centre du Soleil; pour cela l'enceinte sphérique de laiton est montée sur une boule en métal mobile dans tous les sens entre les deux coquilles d'une presse à vis portée par un pied à trois branches; l'extrémité du tube porte un écran noir d'un diamètre légèrement supérieur à celui des écrans qui limitent le faisceau de rayons solaires et sur lequel on centre l'ombre qu'ils projettent.

L'observation du réchauffement de cet instrument au soleil et de sa marche à l'ombre, avant et après le réchauffement, exige certaines précautions. L'instrument étant abrité du rayonnement solaire par un double écran de 20 centimètres de diamètre, porté par des tiges fixées sur le

pied de l'instrument et placé à une assez grande distance, on observe sa marche de minute en minute, en se servant d'un chronomètre réglé sur le temps solaire vrai ([1]).

Le déplacement de l'index pendant une minute au soleil est suffisamment grand pour que l'on puisse en déduire une mesure précise; mais l'observation de sa marche à l'ombre ne peut être faite immédiatement avant et après la minute d'exposition au soleil.

En effet, si, l'appareil étant abrité par l'écran, on observe de minute en minute la marche de l'index, on constatera qu'elle est parfaitement uniforme lorsque l'instrument s'est mis à peu près en équilibre de température avec l'air. La loi logarithmique du refroidissement ou du réchauffement se réduit pour de très-petits excès à une proportionnalité rigoureuse, et la courbe qui représente sa marche en fonction du temps est une ligne droite.

Si maintenant on enlève l'écran, l'index ne se met pas en mouvement aussitôt que les rayons solaires tombent sur la boule. Pendant un temps très-court, la chaleur incidente est employée à échauffer l'enveloppe métallique et vitreuse de la boule, et à lui donner un léger excès thermométrique, nécessaire pour que le flux de chaleur pénètre uniformément à l'intérieur. La marche de l'index va ensuite en s'accélérant, et au bout d'un certain nombre de secondes elle a pris un régime uniforme: c'est alors seulement que l'on peut mesurer le réchauffement pendant une minute. De même, dès que l'on a intercepté les rayons

---

([1]) Dans mes premières expériences, je réglais le chronomètre sur le temps vrai, par l'observation de la hauteur du soleil, au moyen d'un sextant et d'un horizon artificiel, et par un calcul d'angle horaire. Je trouve plus simple de faire usage du chronomètre de M. Fléchet, construit par M. Bénévolo, opticien à Lyon. Cet instrument est d'un usage commode et suffisamment précis pour ce genre de recherches. On en trouvera la description dans la 1re édition du *Cours élémentaire d'Astronomie* de M. Delaunay.

solaires avec l'écran, l'index ne s'arrête pas, il continue à monter encore; sa marche se ralentit, et en moins d'une demi-minute elle a pris le régime uniforme qu'elle conservera quelque temps, et qui doit servir de mesure au refroidissement après l'exposition au soleil.

Il suit de là que l'observation du réchauffement au soleil pendant la minute qui suit l'admission des rayons solaires serait trop faible, de même que le refroidissement à l'ombre pendant une minute, immédiatement après que l'on a intercepté les rayons.

Après avoir essayé divers modes d'observation, je me suis arrêté au suivant, qui n'exige qu'une durée de cinq minutes et donne une grande exactitude :

Dès que l'instrument a pris à peu près la température de l'air, j'observe sa marche à l'ombre pendant une première minute. Les rayons solaires sont alors admis, et je rejette l'observation faite pendant la seconde minute; celle de la troisième minute représente la valeur exacte du réchauffement.

L'écran étant replacé, je rejette encore l'observation de la quatrième minute, et je prends pour valeur exacte du refroidissement l'observation de la cinquième minute. Si les observations sont faites dans de bonnes conditions, la marche de l'index sera parfaitement uniforme avant et après l'exposition au soleil, mais le refroidissement après l'exposition sera toujours un peu plus rapide que celui que l'on observe avant, à cause de l'élévation de température qu'a subie le thermomètre pendant son exposition au soleil.

J'insiste sur ces détails d'observation; car, si l'on ne tient pas compte des perturbations dont je viens de parler, on s'exposera à des erreurs toutes les fois que l'on fera usage de la méthode dynamique, soit avec l'actinomètre de Waterston, soit même avec le pyrhéliomètre de Pouillet.

Forbes, dans ses recherches, n'a pas évité cette cause

d'erreur; il observait l'actinomètre d'Herschel pendant trois minutes, la première et la troisième à l'ombre, et la seconde au soleil. Herschel, dans ses instructions, avait recommandé de n'observer au soleil que trente secondes et de doubler le nombre obtenu pour le ramener à la durée d'une minute. Forbes fait remarquer, avec raison, que le facteur par lequel il faut multiplier l'observation de trente secondes pour le ramener à une durée d'une minute est en réalité plus grand que 2 ([1]).

Dans le passage de son travail intitulé : « Réduction à un intervalle d'une minute, » il cite les expériences que Kæmtz a faites avec son actinomètre ([2]), et adopte avec lui le facteur 2,224, pour ramener à une durée d'une minute les observations faites en trente secondes, quand cela était nécessaire.

Une pareille méthode me paraît manquer de précision, car l'accélération de l'échauffement pendant la première minute d'exposition au soleil, et à plus forte raison pendant les premières secondes, est variable avec l'intensité de la radiation, et l'on ne peut accepter un facteur constant pour augmenter sa valeur dans un rapport déterminé. Il me paraît bien plus simple et plus précis de rejeter la période d'accélération, pour n'accepter que celle où le réchauffement est devenu uniforme.

Il est à remarquer cependant que le réchauffement au soleil, après avoir pris un régime sensiblement uniforme, irait en décroissant si l'on prolongeait l'observation pendant un grand nombre de minutes : c'est qu'en effet, d'après la loi logarithmique du refroidissement, une même quantité de chaleur élèvera de moins en moins la température du thermomètre, à cause de l'accélération du refroidissement, à mesure que sa température s'élèvera ; on

([1]) *Philosophical Transactions,* Part II, p. 246.
([2]) Kæmtz, *Lehrbuch der Meteorologie*, t. III, p. 21.

finirait même, au bout d'un certain temps, par obtenir une température stationnaire, qui est précisément celle que l'on observe dans la méthode statique; mais, quelle que soit la valeur de l'échauffement pendant une minute, si on la corrige du refroidissement qui lui correspond, on trouvera toujours le même nombre, qui représente le réchauffement constant que la radiation solaire aurait communiqué à l'instrument, si sa température avait été à chaque instant égale à celle de l'enceinte dans laquelle il est placé. Aussi me suis-je toujours borné à noter la seconde minute d'observation au soleil, l'expérience m'ayant appris que l'on n'obtient pas plus de précision en augmentant la durée de l'exposition.

Corrections à faire subir aux indications de l'actinomètre.

1° Le réchauffement pendant une minute d'exposition au soleil sera augmenté de la moyenne des refroidissements ou diminué de la moyenne des réchauffements observés en une minute, avant et après l'exposition. En effet, le milieu de la durée de la seconde minute d'exposition est séparé par un égal intervalle de temps de deux minutes des observations du refroidissement qui l'ont précédé et suivi.

2° La section du tube thermométrique n'étant pas généralement constante, il faudra faire usage de tables de correction pour ramener la marche de l'index à celle que l'on aurait observée si le diamètre du tube avait été partout le même. Il est plus commode et tout aussi précis de faire usage de tubes divisés en parties d'égale capacité; je me suis servi, dans mes recherches, de deux actinomètres que j'ai construits moi-même et dont j'ai dressé la Table de correction, et de deux autres, divisés en parties d'égale capacité: ces derniers ont été construits par M. Baudin, et je me suis assuré qu'ils ne nécessitaient aucune correction.

3° Les variations de la chaleur spécifique et du coefficient de dilatation de l'alcool, variables avec la température, exercent sur les indications de l'actinomètre des influences contraires, qui, entre certaines limites de température, se détruisent. En effet, le coefficient de dilatation de l'alcool, augmentant avec la température, tend à donner des indications d'autant plus fortes que la température initiale de l'actinomètre est plus élevée; mais, d'autre part, la chaleur spécifique de l'alcool augmentant aussi avec la température, l'addition d'une calorie produira sur l'actinomètre une marche d'autant plus faible de l'index que sa température sera plus élevée, et comme nous n'avons pas à mesurer des températures, mais bien des quantités de chaleur, ces deux causes d'erreur agiront en sens inverse l'une de l'autre et se compenseront partiellement.

En effet, M. Regnault a représenté la chaleur spécifique de l'alcool par la formule empirique

$$C = a + 2bt + 3ct^2,$$

dans laquelle on a

$$\log a = \overline{1},7384166,$$
$$\log b = \overline{3},0499296,$$
$$\log c = \overline{6},3436027.$$

On en déduit, pour la chaleur spécifique de l'alcool, les nombres suivants :

A la température de				
0°	+ 10°	+ 20°	+ 30°	+ 40°
0,5475	0,5706	0,5949	0,6207	0,6474

Et pour ramener les indications de l'actinomètre à ce qu'elles seraient à la température de zéro, il faudrait les multiplier par le rapport de la chaleur spécifique de l'alcool à la température de l'observation à sa chaleur spécifique à zéro.

Ces facteurs numériques sont :

A la température de				
0°	+ 10°	+ 20°	+ 30°	+ 40°
1	1,042	1,086	1,134	1,182

Le volume de l'alcool à diverses températures est représenté, d'après les recherches de M. Is. Pierre, par la formule empirique

$$v = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

dans laquelle

$$a = 0,00104863o1,$$
$$b = 0,0000017510,$$
$$c = 0,0000000134.$$

Le coefficient de dilatation cubique du cristal avec lequel on construit les réservoirs thermométriques est environ $k = 0,0000233$.

Le volume apparent de l'alcool dans le cristal sera donc, à t°,

$$v = 1 + (a - k)t + bt^2 + ct^3,$$

et son coefficient de dilatation réel à la température t s'obtiendra en prenant la dérivée du volume par rapport à la température

$$\frac{dv}{dt} = a - k + 2bt + 3ct^2.$$

En calculant la valeur de ce coefficient à diverses températures, on trouve

A la température de				
0°	10°	20°	30°	40°
0,001025330	0,001064370	0,001111450	0,001166570	0,001229730

Pour réduire les degrés observés à la valeur qu'ils auraient si la température initiale de l'actinomètre était toujours égale à zéro, il faudra les multiplier par le rapport du coefficient de dilatation de l'alcool à la température de

zéro à son coefficient à la température de l'observation. Les facteurs numériques ainsi calculés sont :

A la température de				
0°	10°	20°	30°	40°
1	0,9633	0,9200	0,8789	0,8338.

Si donc on veut tenir compte à la fois de la variation de la dilatation et de celle de la chaleur spécifique, les coefficients de réduction seront les produits de ceux qui les représentent séparément, c'est-à-dire

A la température de				
0°	10°	20°	30°	40°
1,0000	1,0040	0,9996	0,9964	0,9859.

On voit donc que la correction est absolument négligeable entre les limites de température de zéro et 25 degrés environ; au-dessus de 30 degrés, il sera bon de la faire, et l'on y arrivera, soit en interpolant, et en étendant au besoin la table ci-dessus, soit en construisant la courbe de ces coefficients. La température initiale de la boule est donnée approximativement par un petit thermomètre que l'on introduit par l'ouverture de l'actinomètre et que l'on y laisse pendant le temps que l'instrument emploie à se mettre à peu près en équilibre de température avec l'air.

4° Enfin il est une correction qui est inutile si l'on entreprend les observations dans un but simplement météorologique, c'est-à-dire si l'on cherche les quantités de chaleur réellement reçues, mais qui est nécessaire dans les autres cas. La distance du Soleil à la Terre n'est pas constante, et si l'on veut comparer entre elles les quantités de chaleur que le Soleil nous aurait envoyées si sa distance à la Terre fût demeurée constante, il faudra adopter la valeur de la distance qui correspond à une position remarquable de la Terre, par exemple à l'équinoxe du printemps. Il suffira alors de multiplier les résultats obtenus par le

rapport du carré du rayon vecteur du Soleil le jour de l'observation au carré de ce rayon au moment de l'équinoxe du printemps; les valeurs de ces rayons vecteurs sont données par la *Connaissance des Temps*.

Voici deux exemples : l'un est une observation prolongée dans le but d'étudier les qualités de l'instrument; il n'est pas toujours facile d'obtenir des résultats aussi nets que ceux que nous avons obtenus ce jour-là : il faut pour cela un temps calme et un très-beau ciel. L'autre est le type d'une observation faite dans les circonstances normales.

1° OBSERVATION PROLONGÉE.

15 *avril* 1875. *Beau temps, vent du nord faible.*

TEMPS SOLAIRE VRAI.		ACTINOMÈTRE A. 1 (¹).	ACTINOMÈTRE corrigé (²).	DIFFÉRENCES.	
Ombre...	9h 21m	176,5	178,8	"	Réchauffement avant, 4,1,
	22	180,5	182,9	+ 4,1	
Soleil.....	23	184,5	187,0	4,1	
	24	204,0	206,9	+19,9	Rejeté.
	25	227,5	230,2	23,3	Réchauffement pendant, 23,3.
	26	251,0	253,5	23,3	
Ombre....	27	274,5	276,8	23,3	
	28	281,0	283,3	6,5	Rejeté.
	29	284,3	286,4	+ 3,1	Réchauffement après, 3,00.
	30	287,3	289,5	+ 3,1	
	31	290,2	292,4	+ 2,9	

$$\text{Réchauffement corrigé} = 23,2 - \frac{7,1}{2} = 23,3 - 3,5 = 19,8.$$

(¹) Étant obligé de me servir de plusieurs instruments différents, j'ai l'habitude de désigner chaque boule en laiton par une des lettres de l'alphabet, et chaque thermomètre à index par un numéro d'ordre, de sorte qu'un thermomètre étant vissé dans une boule de laiton, l'actinomètre qui en résulte est représenté par la lettre de la boule jointe au chiffre du thermomètre.

(²) De la non-cylindricité du tube, à l'aide d'une table.

2° OBSERVATION NORMALE.

4 janvier 1876. Très-beau temps, vent du nord-ouest, faible.

TEMPS SOLAIRE VRAI.	ACTINOMÈTRE A. 1.	ACTINOMÈTRE corrigé.	DIFFÉRENCES.	TEMPÉRATURE DE LA BOULE, 18°,0, pas de correction.
Ombre... 11^h43^m	218,0	220,8	//	Réchauffem. $= 21,8 - \frac{1,6}{2} = 21,0$.
Soleil.... 44	219,2	222,0	+ 1,2	Réduit en calories = 1,288.
45	236,0	238,6	//	Milieu de l'observat. = $11^h45^m30^s$.
Ombre... 46	258,0	260,4	+21,8	Épaisseur atmosphérique, 2,47.
47	262,6	265,0	//	
48	263,0	265,4	+ 0,4	

CALCUL DES ÉPAISSEURS ATMOSPHÉRIQUES.

Pouillet a adopté, pour calculer l'épaisseur atmosphérique traversée par les rayons solaires, la formule de Lambert (¹), à laquelle il a donné la forme suivante :

$$\varepsilon = \sqrt{2rh + h^2 + r^2\cos^2 z} - r\cos z,$$

dans laquelle ε représente l'épaisseur atmosphérique, r le rayon moyen de la Terre, h la hauteur de l'atmosphère, et z la distance zénithale du Soleil.

Il a adopté $h=1$; $r=80$.

Cette formule ne saurait être acceptée ; en effet, elle représente les longueurs géométriques des chemins parcourus à travers l'atmosphère par les rayons solaires tombant sous une incidence z, en admettant que la hauteur de l'atmosphère soit $\frac{1}{80}$ du rayon terrestre moyen, et en prenant cette hauteur pour unité. Or, si l'on suppose l'atmosphère partagée en couches concentriques de même épaisseur, mais de densité décroissante à mesure qu'on s'éloigne de la surface de la Terre, une ligne droite faisant

(¹) *Photometria*, p. 393.

un petit angle avec la verticale sera coupée par ces couches en parties égales, mais dans une direction très-oblique; elle sera divisée en parties d'autant plus petites qu'elles seront plus éloignées de la surface de la Terre. Il en résulte que les éléments de chemins parcourus par les rayons obliques du Soleil dans leur trajet atmosphérique seront proportionnellement plus longs dans les parties basses et denses que dans les parties élevées, dont le pouvoir absorbant doit être très-faible. Cette formule ne serait vraie que dans l'hypothèse non admissible où la densité de l'atmosphère serait la même à toutes les hauteurs; en réalité, elle représente des masses d'air d'autant plus faibles que les rayons incidents sont plus obliques. Il importe donc, pour avoir une valeur exacte de la masse atmosphérique traversée, de multiplier chacun des éléments de chemin parcouru par la densité de la couche atmosphérique correspondante, et de faire la somme des termes obtenus en l'étendant à toute la hauteur de l'atmosphère. C'est ce que fit Bouguer (1) en partant de la loi logarithmique du décroissement de la pression quand on s'élève dans l'atmosphère, et en supposant la température constante. Il obtint ainsi l'équation

$$m = \int \frac{(1 - z)(a + x)\,dx}{\sqrt{b^2 + 2ax + x^2}},$$

dans laquelle m représente la masse atmosphérique traversée, a le rayon terrestre, x la hauteur au-dessus du sol de la couche atmosphérique considérée, $1 - z$ la densité de l'air qui compose cette couche, sa densité à la surface de la Terre étant égale à 1.

En intégrant cette équation, il obtint une série convergente qui lui permit de calculer la masse atmosphérique

(1) *Traité d'Optique*, p. 331.

traversée sous diverses obliquités par les rayons solaires, en prenant pour unité l'épaisseur qu'aurait l'atmosphère si l'air avait partout la même densité et le même poids qu'à la surface.

Nous donnons plus loin un tableau des épaisseurs ainsi calculées par Bouguer pour diverses distances zénithales. Ces valeurs ne sont pas tout à fait exactes, puisque Bouguer a adopté comme valeur de la sous-tangente de la courbe qui représente le décroissement de la pression atmosphérique avec la hauteur 3911 toises, valeur déduite des observations faites par de la Hire en Provence, ainsi qu'une valeur seulement approximative du rayon terrestre; mais les calculs de ce genre sont sujets à tant de causes d'incertitude, vu le peu de précision de nos notions relatives à la hauteur réelle de l'atmosphère, et, de plus, l'absorption qu'exerce l'air traversé par les rayons solaires est tellement sujette à varier avec la proportion de vapeur d'eau contenue à la surface de la Terre et dans les régions supérieures de l'atmosphère, qu'une rectification basée sur nos connaissances actuelles aurait peu de valeur. Des études ultérieures sur l'absorption de la chaleur et de la lumière par notre atmosphère sont indispensables pour donner à ces calculs la précision qui leur fait actuellement défaut.

En réalité, il est plus simple et presque aussi précis d'admettre que l'absorption est confinée aux couches inférieures de l'atmosphère, car M. Tyndall a démontré que les gaz parfaits ont un pouvoir absorbant presque nul pour la chaleur et la lumière, tandis qu'une action prépondérante est exercée par la vapeur d'eau qui est confinée dans les régions inférieures de l'atmosphère, ainsi que par les fumées et les poussières qui exercent une action simplement perturbatrice qui n'est pas de nature à être calculée. Dans ces conditions, on peut supposer que la couche ab-

sorbante est limitée par deux plans parallèles, dont l'un est la surface même de la Terre, et l'autre est placé à la distance inconnue, mais relativement très-faible, où la vapeur d'eau a presque disparu. Alors les épaisseurs traversées varient proportionnellement à la sécante de la distance zénithale du Soleil, et cette loi ne peut être en défaut que dans les cas où le soleil est très-voisin de l'horizon; mais alors, de même que dans les phénomènes de la réfraction astronomique, l'incertitude causée par le mélange irrégulier de masses d'air inégalement chaudes et humides et leur opacité relative est telle, qu'aucune formule précise n'est applicable à des hauteurs du soleil inférieures à 15 degrés, et qu'il faut renoncer à calculer avec quelque probabilité l'absorption produite dans ces circonstances, de même qu'on a dû y renoncer pour la réfraction astronomique. J. Forbes et M. Soret se sont en effet bornés à appliquer dans leurs recherches la loi des sécantes dans toute sa simplicité, et cette adoption est légitime dans les circonstances où ils ont opéré.

Nous avons été amené, par la nature même du sujet que nous traitons, à établir une liaison nécessaire entre l'absorption atmosphérique et la réfraction astronomique. Cette liaison avait frappé J. Forbes, qui a rappelé dans son important Mémoire les travaux remarquables de Laplace sur la réfraction astronomique [1].

Laplace a été conduit, dans ses travaux sur la réfraction atmosphérique, à lier cette étude à celle de l'absorption que l'atmosphère exerce sur la lumière qu'elle transmet sous diverses obliquités. L'équation différentielle de la trajectoire d'un rayon lumineux à travers l'atmosphère, supposée composée de couches concentriques de densités

---

[1] LAPLACE, *Mécan. céleste*, t. IV, Liv. X, Chap. I et II, *Des réfractions astronomiques et des réfractions terrestres.*

décroissantes quand la hauteur augmente, est en effet tellement liée à l'absorption atmosphérique qu'il est toujours possible de déduire l'absorption de la réfraction. La nature du sujet que nous traitons ne nous permettant pas de nous livrer aux développements mathématiques que comporterait l'étude de la réfraction atmosphérique, nous nous bornerons à renvoyer le lecteur au troisième Chapitre du dixième Livre de la *Mécanique céleste* de Laplace, et à la démonstration de la loi de l'absorption que Forbes a donnée dans son travail, en s'aidant des notes de Bowditch dans sa traduction de la *Mécanique céleste*.

Il arrive ainsi à la formule très-simple

$$\text{Masse atmosphérique} = \frac{\text{réfraction astronomique}}{58,36 \times \text{sin. distance zénithale.}}$$

La masse prise pour unité est celle qui correspond à une transmission verticale; la réfraction évaluée en secondes est déduite des Tables de réfraction astronomique que l'on trouve dans la *Connaissance des Temps*.

Cette formule présente un accord remarquable avec celle de Bouguer. Il est toutefois nécessaire de faire remarquer qu'elle emprunte pour la détermination de ses constantes des nombres trouvés par Bouguer. Quoi qu'il en soit, elle se recommande par sa grande simplicité, et elle est d'un usage très-commode. Nous donnons ici une Table des épaisseurs atmosphériques calculées par M. Forbes pour certaines valeurs de la distance zénithale :

1° Par la formule de Bouguer;

2° Par la formule déduite des équations de Laplace;

3° Par la formule des sécantes;

4° Par celle de Lambert.

Table des épaisseurs atmosphériques correspondant à diverses hauteurs du Soleil, calculées au moyen des formules

DISTANCES ZÉNITHALES.	DES SÉCANTES.	DE LAPLACE.	DE BOUGUER.	DE LAMBERT.
0°	1,0000	1,0000	1,0000	1,00
10	1,0154	1,0164	1,0153	1,01
20	1,0642	1,0651	1,0642	1,06
30	1,1547	1,1556	1,1547	1,15
40	1,3054	1,3060	1,3050	1,30
50	1,5557	1,5550	1,5561	1,54
60	2,0000	1,9954	1,9903	1,96
70	2,9238	2,9023	2,8998	2,80
75	3,8637	3,8087	3,8046	3,58
80	5,7588	5,5711	5,5600	4,92
85	11,4737	10,2165	10,2002	7,51
86	14,3356	12,1512	12,1401	8,38
87	19,1073	14,8723	14,8765	9,18
88	28,6537	18,8825	19,0307	10,20
89	57,2987	25,1374	25,8067	11,37
90	Infinie.	35,5034	35,4955	12,69

Si l'on construit les quatre courbes des épaisseurs calculées par ces formules en fonction de la distance zénithale, on remarquera :

1° Que les courbes de Laplace et de Bouguer coïncident sensiblement dans toute leur étendue;

2° Que la loi des sécantes est d'accord avec les deux formules précédentes jusqu'à une distance zénithale de 70 degrés environ. Entre 70 et 90 degrés, la loi des sécantes donne des résultats plus élevés;

3° Que la formule de Lambert donne au contraire des résultats trop faibles; qu'elle ne s'accorde avec les précédentes que jusqu'à des distances zénithales de 45 degrés; au delà, elle donne des résultats de plus en plus faibles.

Le tracé de ces courbes est très-commode pour convertir *rapidement* des épaisseurs calculées par l'une des quatre

formules en celles que l'on déduirait de l'une quelconque des trois autres. Sous ce rapport, il peut rendre d'utiles services aux personnes qui s'occupent d'études relatives à la radiation solaire.

Mais de nouvelles recherches sont indispensables pour que l'on puisse représenter par une formule rigoureuse les masses d'air traversées sous diverses obliquités. Les données numériques nous font malheureusement défaut, car nous ne connaissons exactement ni la loi du décroissement des températures à diverses hauteurs, si tant est que l'on puisse établir une loi générale de ce décroissement, ni le décroissement de l'humidité quand l'altitude augmente, et nous ne pouvons encore nous attendre à cet égard à trouver une loi précise, ni enfin la véritable hauteur de l'atmosphère. Ces études sont donc encore entourées d'une obscurité que les observations aérostatiques, qui se multiplient de nos jours avec la plus louable activité, pourront peut-être dissiper en partie. Dans ces conditions, la formule des sécantes nous paraît devoir être conservée jusqu'à des distances zénithales de 70 degrés; au delà, nous ferons usage des formules de Laplace ou de Bouguer.

La distance zénithale du Soleil est calculée au moyen de l'heure solaire vraie du milieu de l'observation, au moyen de la formule connue

$$\cos z = \sin\lambda \sin d + \cos\lambda \cos d \cos y,$$

dans laquelle z représente la distance zénithale cherchée, λ la latitude du lieu, d la déclinaison du Soleil à midi, et y l'angle horaire du Soleil au moment du milieu de l'expérience. Il m'a paru inutile de corriger les distances ainsi calculées de la réfraction astronomique, car les mesures de la radiation perdent beaucoup de leur exactitude quand la distance zénithale du Soleil est trop forte, et c'est dans ces circonstances seulement que la réfraction pourrait influer sur les résultats obtenus.

Il est à remarquer qu'il existe une connexion très-étroite entre la formule barométrique, celle de la réfraction atmosphérique et celle des masses atmosphériques traversées sous diverses obliquités. Un progrès réalisé dans l'une quelconque de ces études entraînera nécessairement l'acquisition de notions plus précises sur les autres.

Constatons à ce sujet que l'influence perturbatrice que nous avons signalée d'après Forbes, et qui est exercée par le voisinage de deux stations voisines séparées par une grande différence d'altitude, se fait sentir aussi bien sur les mesures actinométriques que sur les nivellements barométriques. Il est hors de doute qu'elles doivent avoir une influence aussi marquée sur la réfraction atmosphérique. M. Plantamour [1] a depuis longtemps signalé les différences horaires des altitudes de deux stations fixes calculées au moyen de la formule barométrique de Laplace. Cette différence provient de ce que, dans la formule barométrique, on admet pour le décroissement de la température avec la hauteur une proportionnalité qui n'est sensiblement vérifiée qu'à certains moments de la journée, notamment le matin et le soir. Cependant, comme le fait remarquer M. Martins [2], le décroissement anormal de la température, quand la hauteur augmente, influe tout aussi bien sur les nivellements géodésiques faits au moyen du théodolite que sur ceux que l'on déduit de la formule barométrique, ce qui prouve que la même cause influe sur l'exactitude de cette formule aussi bien que sur la réfraction atmosphérique, et, pouvons-nous ajouter aussi, sur le calcul de la masse d'air traversée par les rayons solaires.

---

(1) *Mesures hypsométriques dans les Alpes, exécutées à l'aide du baromètre* (*Mém. de la Soc. de Phys. et d'Hist. nat. de Genève*, t. XV; 1860).

(2) *Sur l'influence de la distance et la correction horaire des différences de niveau obtenues à l'aide de deux baromètres correspondants.* Lettre de M. Ch. Martins à M. E. Plantamour (*Arch. de Genève*, t. IX, p. 185; 1860).

Comme l'a fait remarquer M. Martins, pour la station supérieure un plateau découvert ou un sommet isolé, pour la station inférieure une plaine ouverte et non une gorge ou un vallon étroit, telles sont les conditions topographiques les plus favorables. Ces conditions compensent souvent et au delà l'influence de l'éloignement. Ainsi, MM. Bravais et Martins firent, en 1841, trente-quatre observations barométriques correspondantes de jour et de nuit [1], Bravais au sommet du Faulhorn, M. Martins à Brienz; ils étaient, pour ainsi dire, sur la même verticale, car, du sommet du Faulhorn, Brienz est vu sous un angle de 12°26′ seulement. Cependant les trente-quatre observations donnèrent 2661 mètres pour l'altitude du Faulhorn, chiffre inférieur de 22 mètres au chiffre réel.

Les observations d'altitude du mont Blanc conduisent à des résultats analogues. Ainsi les observations calculées au moyen des correspondances les plus éloignées, Lyon, Milan, Marseille et Rousseaux (Cher), donnent sensiblement le même chiffre que les stations les plus rapprochées, Chamounix, Aoste, le Saint-Bernard et Genève, d'après les calculs de M. Delcros.

Ces remarques sont entièrement applicables aux déterminations correspondantes de la radiation solaire faites à des altitudes différentes; elles expliquent les anomalies signalées par M. Forbes dans les observations correspondantes qu'il fit en 1832 avec Kæmtz sur le Faulhorn et à Brienz; elles doivent laisser des doutes sur la précision des mesures qui ont été faites dans ces circonstances. Il suffit, en effet, d'avoir observé les phénomènes qui se passent dans les vallées étroites quand on les observe le matin, d'un sommet élevé. Souvent, même par les plus beaux temps, on voit de ces hauteurs les vapeurs accumulées au fond des

---

[1] *Annuaire météorol. de la France pour* 1850, p. 103 et 126, et *Annuaire météorol. de la France pour* 1851.

vallées former comme une espèce de mer grisâtre qui cache complétement le fond de la vallée. A mesure que le soleil s'élève, la chaleur absorbée dans ses parties profondes tourmente cet océan nuageux qui s'élève en se dissolvant par places, et laisse apercevoir la vallée par des trouées irrégulières. Bientôt le fond de la vallée devient complétement visible, mais les vapeurs ainsi soulevées et devenues transparentes, par suite de leur dissolution dans l'air, viennent affecter les observations faites à la station supérieure. C'est ainsi que Forbes a vu sur le Faulhorn l'humidité croître constamment du matin au soir, fait qui est signalé par Dove ([1]) comme très-normal, tandis qu'à Brienz l'humidité de l'air atteint un minimum vers 1 ou 2 heures de l'après-midi. Aussi Forbes a-t-il observé que le maximum de l'intensité de la radiation solaire est plus tôt atteint au Faulhorn qu'à Brienz, et que les courbes qui représentent ses variations aux deux stations présentent une inflexion avant et après leur maximum. A la station supérieure, la radiation était plus intense dans la matinée que l'après-midi et le maximum était atteint vers 10 ou 11 heures, tandis que l'époque du maximum se rapprochait, à la station inférieure, du maximum de sécheresse de l'air.

Je crois qu'il est permis de conclure, des considérations qui précèdent, que les observations de ce genre présenteront plus de régularité et seront plus comparables quand elles seront faites : à la station supérieure, au centre d'un plateau assez étendu; à la station inférieure, au milieu d'une plaine aussi étendue que possible, et qu'elles pourront être continuées pendant une ou plusieurs journées, du matin au soir. C'est d'un choix heureux de ces deux stations, et du nombre et de la régularité des observations

---

([1]) *Dove's repertorium*, t. IV, p. 264.

qui y seront faites, que dépendra l'exactitude des expériences qui pourront être tentées en vue de la détermination de la constante solaire.

OBSERVATIONS FAITES DANS LE DÉPARTEMENT DE L'HÉRAULT EN 1875.

Il est très-difficile de pouvoir rencontrer, pour une série d'observations, une belle journée pendant laquelle l'air soit assez calme et le ciel d'un bleu pur, et qui se maintienne sans altération du matin au soir. Cette difficulté, sur laquelle M. Forbes a insisté [1], et qu'il n'a certainement pas exagérée, je l'ai si souvent rencontrée à Montpellier, que j'ai dû abandonner un assez grand nombre de séries commencées sous les auspices les plus favorables, et interrompues, soit par un changement de temps, soit par un simple voile blanc qui paraissait à un certain moment sur le ciel et qui diminuait très-notablement l'intensité de la radiation. Ces voiles, qui sont l'un des échecs les plus graves auxquels on est exposé dans ce genre de recherches, me paraissent dus à des courants supérieurs, qui à leur surface de contact avec des courants inférieurs plus chauds et plus humides laissent déposer un léger nuage constamment redissous et constamment reformé. Il faut une certaine habitude pour les reconnaître au moment de leur apparition. L'emploi du cyanomètre serait précieux dans ce genre de recherches; l'observation de la polarisation atmosphérique est aussi d'un grand secours. C'est en l'absence de ces voiles blancs que la polarisation atmosphérique se manifeste avec le plus d'énergie; par suite de l'habitude que l'on finit par contracter dans ce genre d'observations, on arrive à se passer de polariscope, et les houppes d'Haidinger apparaissent à l'œil de l'observa-

(1) *Philosophical Transactions*, Part II, p. 273; 1842.

teur sans même qu'il cherche à les voir. Si un voile blanc était passé inaperçu, l'apparition, vers le coucher du soleil, de légers *strati* à l'horizon en serait un indice certain, car ces *strati* représentent la surface qui produit le voile vue par sa tranche. Il est important de tenir compte de ces observations dans la discussion des résultats obtenus.

Je me suis aussi servi avec succès d'un double verre jaune pour examiner l'état du ciel. La couleur bleue du ciel est presque complétement éteinte par ces verres, et les plus légers *cirrhi* se détachent alors d'une manière nette sur le fond presque noir du ciel.

Quand il m'est possible de rencontrer une de ces journées exceptionnelles dont je viens de parler, je multiplie les mesures le matin et le soir, car vers le milieu de la journée la radiation est à peu près constante pendant assez longtemps. Je trace la courbe horaire des calories (¹) reçues par minute et par centimètre carré; les courbes ne sont pas toujours régulières; mais quand j'ai pu en rencontrer de telles, j'ai remarqué que presque jamais elles ne sont symétriques par rapport à l'ordonnée qui passe par le midi vrai; elles sont généralement plus régulières l'après-midi que dans la matinée; le maximum est atteint avant midi, et la tangente au midi vrai s'incline vers l'après-midi.

C'est là le caractère presque constant des journées d'été. Cette dissymétrie s'explique facilement par l'action de la chaleur solaire, qui, absorbée par le sol, réduit à l'état de vapeur l'humidité qu'il contient; ces masses de vapeur se soulèvent en se mêlant irrégulièrement à l'air : de là l'irrégularité relative de la courbe du matin; mais quand le sol est relativement desséché, quand la température de l'air, après avoir dépassé le maximum, va en s'abaissant,

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, *p.* 81; 1876.

la vapeur d'eau répandue dans l'air reste à l'état gazeux jusqu'au coucher du Soleil : de là la régularité relative des observations de l'après-midi.

Pendant l'hiver il est possible, à Montpellier, de rencontrer de belles journées pendant lesquelles une série d'observations peut être continuée dans de bonnes conditions du matin au soir; c'est particulièrement au commencement de janvier et vers la fin de l'automne que l'on peut observer de pareilles journées; les courbes horaires des calories peuvent, dans ces cas-là, présenter une symétrie tellement approchée que l'on peut sans erreur sensible la considérer comme parfaite. Ce résultat doit être attribué à la grande sécheresse de l'air et de la terre à cette époque.

Les *fig.* 3 et 4 représentent deux exemples, l'un de la courbe dissymétrique de l'été, l'autre de la courbe symétrique d'hiver.

Il est possible, dans ce dernier cas, de tracer la courbe qui représente les calories en fonction des épaisseurs atmosphériques traversées, et de chercher la loi de l'absorption atmosphérique et une valeur approchée de la constante solaire.

Or cette courbe n'est jamais une logarithmique, comme Pouillet et Forbes l'ont trouvé.

Pouillet a représenté l'équation de ses courbes par une expression de la forme

$$C = Ap^{\varepsilon},$$

dans laquelle C représente l'intensité de la radiation, A la constante solaire, ε l'épaisseur atmosphérique traversée par les rayons solaires et p le coefficient, supposé constant toute la journée, de transmission de la radiation solaire. Cette formule, applicable aux lames diathermanes et à une source de radiations simples, ne l'est pas à l'atmosphère et aux rayons solaires qui contiennent des radiations de réfrangibilités si différentes.

Fig. 3.

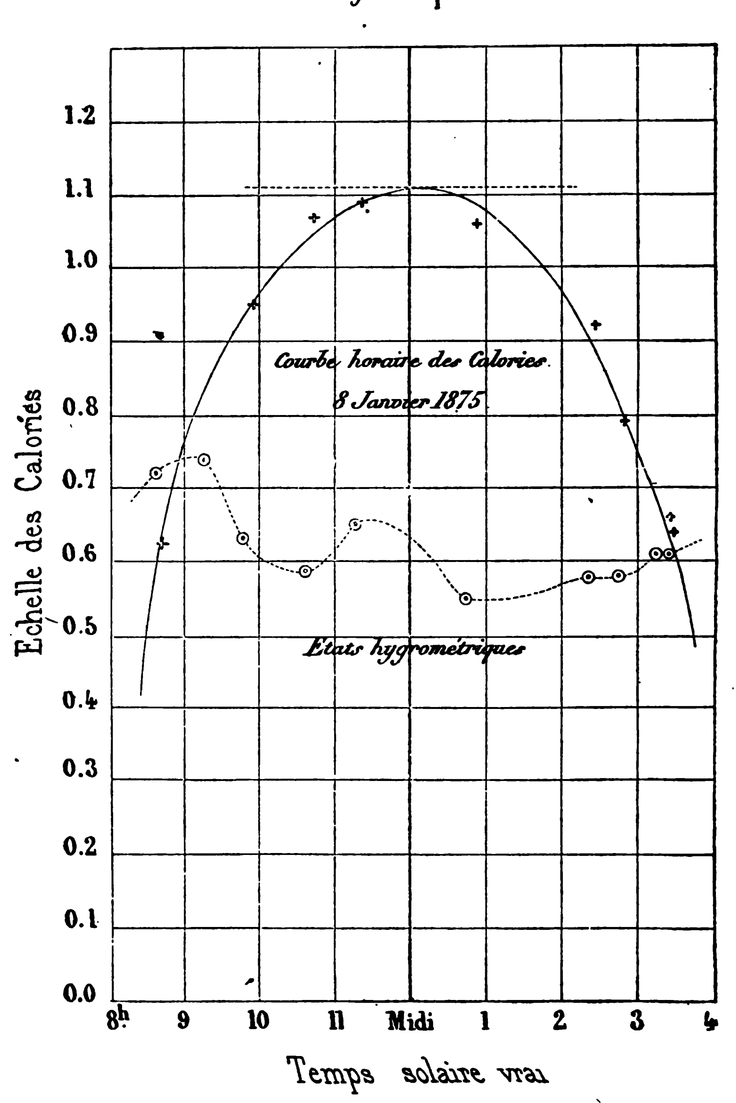
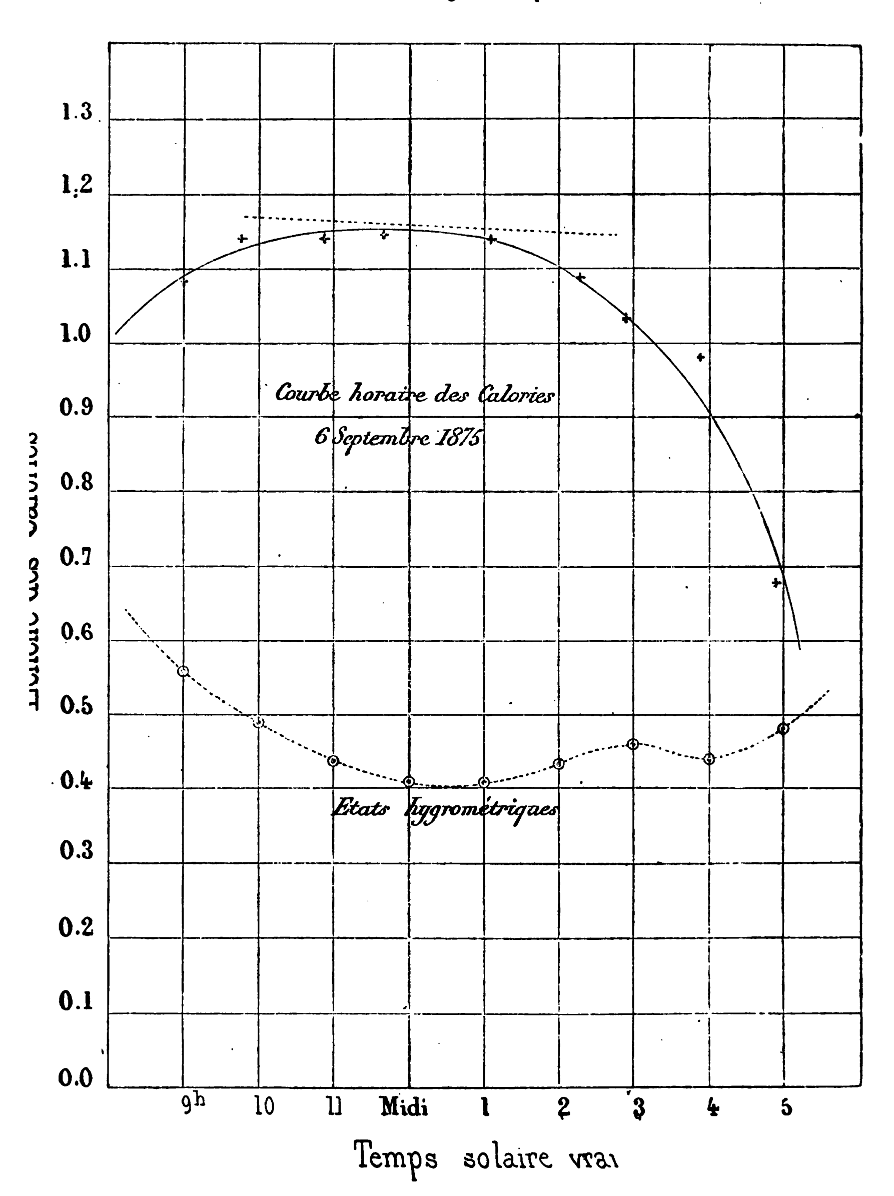

Courbe symétrique d'hiver
Courbe horaire des Calories.
8 Janvier 1875
États hygrométriques
Echelle des Calories
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
8h
9
10
11
Midi
1
2
3
4
Temps solaire vrai

Fig. 4.

Courbe dissymétrique d'été



Forbes a calculé ses observations au moyen de la formule

$$x = \frac{1}{a} \log \frac{V - \frac{b}{a}}{v - \frac{b}{a}},$$

équation d'une logarithmique dans laquelle $\frac{b}{a}$ est la distance de l'axe horizontal à l'asymptote; x représente la masse atmosphérique traversée, V la constante solaire, et v la chaleur reçue. Cette formule est déduite de la diminution du coefficient d'absorption observée par Forbes, quand l'épaisseur traversée va en augmentant; mais il admet que ce coefficient n'augmente pas indéfiniment, et qu'au delà d'une certaine épaisseur les radiations sont intégralement transmises. Il a fait remarquer que l'accord apparent qui existe entre les résultats trouvés par Pouillet et leur calcul au moyen de sa formule tient à une compensation fortuite due à ce que la formule de Lambert donne des épaisseurs trop faibles dès que leur valeur devient un peu considérable.

Je me suis assuré de la certitude de cette assertion en construisant les courbes de Pouillet au moyen de ses données, mais en substituant aux épaisseurs qu'il a données celles que l'on déduit, soit de la formule des sécantes, soit de celle de Laplace. La loi logarithmique ne s'y applique plus, et la sous-tangente, qui est constante dans les courbes de Pouillet, va en augmentant avec l'épaisseur. M. Soret a constaté que la loi de Pouillet ne s'applique pas à ses résultats, et s'est servi, pour calculer les observations faites à des altitudes différentes, de la formule

$$C = Ap^{\epsilon H},$$

dans laquelle H représente la pression barométrique au lieu de l'expérience; il a pu représenter avec exactitude

les résultats de ses expériences, et calculer la constante solaire.

L'intensité de la radiation transmise doit être probablement représentée par une expression de la forme

$$C = \Sigma A p^{\epsilon},$$

qui représente, d'après Biot [1], la loi de transmission à travers une série de lames diathermanes pour chacune desquelles A et p ont une valeur différente. Dans les couches atmosphériques, p doit varier d'une manière continue avec la hauteur, tandis que A représenterait la constante solaire de chaque radiation, c'est-à-dire la proportion de chacune des radiations qui seraient reçues aux limites de l'atmosphère. Il resterait à chercher combien de termes il faudrait prendre pour représenter exactement la loi et déterminer leurs constantes; en développant en série chacun des termes de la forme Ap^{ϵ}, après l'avoir mis sous la forme $Ape^{m\epsilon}$ (e représente la base des logarithmes népériens), et négligeant ceux de ces termes qui n'atteignent pas une certaine valeur, on obtiendrait en dernière analyse une expression relativement simple et qui se ramènerait à la forme

$$C = a + bx + cx^2 + \ldots.$$

Mais ces calculs ne s'appliquent pas facilement aux résultats des observations, et je n'ai pas réussi à les représenter avec une approximation suffisante par ces formules; aussi ai-je cherché à trouver quelque propriété géométrique de la courbe qui me permît d'arriver à son équation.

Je crois que cette propriété doit être cherchée dans la mesure du coefficient de transmission, car c'est dans la variation de ce coefficient que résident les différences trouvées par divers observateurs.

---

(1) *Mém. de l'Acad. des Sciences*, t. XIV, p. 466,

Or, si la formule de Pouillet ne représente pas la loi réelle, elle représente du moins la loi élémentaire de transmission, car deux valeurs très-voisines de ε et de c obéiront toujours à la loi qu'elle représente, puisque la composition du faisceau incident n'a pas sensiblement changé entre ces limites : on sait que c'est à la perte des rayons les moins réfrangibles, quand l'épaisseur augmente, qu'est due l'augmentation de transmissibilité que l'on observe dans ces circonstances, et par conséquent l'écart de la loi logarithmique.

Je puis donc considérer la courbe des calories en fonction des épaisseurs comme composée d'une infinité d'arcs de logarithmiques dans lesquelles A est constant, tandis que p varie d'une manière continue de l'une à l'autre, en augmentant avec ε, et dont elle serait l'enveloppe. Dans cette hypothèse, il serait facile de mesurer le coefficient de transmissibilité correspondant à une valeur déterminée de ε, en menant une tangente au point dont l'abscisse est ε, et en mesurant la valeur de la sous-tangente.

En différentiant l'équation $y = \mathrm{A}p^x$, nous avons

$$\frac{dx}{dy} = \mathrm{A}p^x \mathrm{L}p \quad \text{et} \quad \frac{y}{\frac{dy}{dx}} = \frac{1}{\mathrm{L}p}.$$

La sous-tangente $\frac{y}{\frac{dy}{dx}}$ servira donc à calculer p; pour cela, je prends les logarithmes vulgaires au lieu des logarithmes népériens, ce qui donne la formule

$$\log p = -\frac{\mathrm{M}}{\text{sous-tangente}} \quad (\mathrm{M} = 0,4342945).$$

Nous devons prendre le signe — parce que, y diminuant quand x augmente, la sous-tangente est négative.

Le coefficient de transmissibilité ainsi calculé repré-

sente le rapport de l'intensité de la radiation transmise à travers une épaisseur égale à l'unité à l'intensité de la radiation avant cette transmission, en admettant que cette absorption ne change que la quantité et non la composition du faisceau incident. Sur la courbe tracée, je mesure les ordonnées correspondant à des valeurs de ε croissant en progression arithmétique, et par les points correspondants je mène des tangentes; or les sous-tangentes vont constamment en augmentant, contrairement à la loi de Pouillet; elles ne tendent pas rapidement vers l'infini, comme cela résulterait des formules de Forbes, mais j'ai remarqué que, dans les séries les plus remarquables par leur netteté, les pieds des tangentes correspondant aux abscisses égales à 1, 2, 3, 4, ... sont sensiblement équidistants, et si des différences se produisent, elles sont tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. On peut déduire de cette particularité une formule qui, si elle ne représente pas la loi cherchée, peut du moins servir utilement à calculer les valeurs de l'intensité de la radiation, dans les limites où elle a été mesurée.

En effet, l'équation de la sous-tangente s est

$$s = c + mx;$$

l'équation différentielle de la courbe sera

$$\frac{y}{\frac{dy}{dx}} = -(c + mx), \quad \frac{dy}{y} = -\frac{dx}{c + mx};$$

et en intégrant

$$Ly = -\frac{1}{m} L(c + mx) + LC;$$

d'où

$$y^m = \frac{A}{c + mx}.$$

Les valeurs numériques de m et de c se déduiront de la po-

sition des pieds des sous-tangentes; A s'obtiendra en prenant la moyenne des valeurs sensiblement concordantes de

$$A = y^m (c + mx).$$

Cette équation représente la classe des courbes paraboliques ou hyperboliques, qui peut comprendre comme cas particulier la logarithmique de Pouillet, si dans l'équation différentielle de la courbe on fait $m = 0$, ce qui rend la sous-tangente constante.

Elle a pour asymptote l'axe des x; la radiation transmise tend donc vers zéro quand l'épaisseur tend vers l'infini.

La constante solaire est $\sqrt[m]{\frac{A}{c}}$.

Les coefficients de transmissibilité se déduisent de la loi des sous-tangentes.

En effet, soit T ce coefficient, nous aurons

$$LT = \frac{1}{c + mx}, \quad T = e^{\frac{1}{c+mx}},$$

équation d'une logarithmique qui a pour asymptote une droite parallèle à l'axe des x à une distance égale à l'unité, et dont l'ordonnée à l'origine est $e^{\frac{1}{c}}$.

Ce coefficient varie donc depuis une valeur minima $e^{\frac{1}{c}}$ qui représenterait la transmissibilité des rayons qui arrivent aux limites de notre atmosphère, et un maximum égal à l'unité, qui correspond au cas où, les rayons ayant traversé une épaisseur d'air infiniment grande, leur intensité tend vers zéro et où la transmission se fait sans perte. On pourrait donner à l'équation générale de l'intensité de la radiation transmise une forme plus commode et peut-être préférable.

L'équation

$$y^m = \frac{A}{c + mx}$$

peut être mise sous la forme

$$y^m = \frac{\frac{A}{c}}{1 + \frac{m}{c} x} \quad \text{ou} \quad y = \frac{\sqrt[m]{\frac{A}{c}}}{\left(1 + \frac{m}{c} x\right)^{\frac{1}{m}}}.$$

Or $\sqrt[m]{\frac{A}{c}}$ est la constante solaire Q et, en faisant $\frac{m}{c} = a$ et $\frac{1}{m} = b$, on obtient

$$y = \frac{Q}{(1 + a x)^b}.$$

Sous cette forme plus simple, il sera plus facile de calculer y en fonction de x, au moyen des valeurs connues de Q, a et b.

Nous avons dit que l'équation

$$y^m = \frac{A}{c + mx}$$

peut comprendre comme cas particulier la logarithmique de Pouillet. Cela est évident si, dans l'équation différentielle de la courbe, on fait $m = 0$; cette équation devient, dans ce cas,

$$\frac{y}{\frac{dy}{dx}} = \frac{A}{c},$$

et, en intégrant,

$$y = k e^{\frac{A}{c} x}.$$

Mais si dans l'équation générale on fait $m = 0$, cela n'est plus évident; il est facile cependant d'obtenir le même résultat par une transformation.

En effet, l'équation différentielle

$$\frac{y}{\frac{dy}{dx}} = -(mx + c)$$

peut être mise sous la forme

$$\frac{dy}{y} = -\frac{dx}{mx+c} = -\frac{1}{m}\frac{d\frac{mx}{c}}{1+\frac{mx}{c}}.$$

En intégrant, on a

$$Ly = -\frac{1}{m}L\left(1+\frac{mx}{c}\right)+Lk, \quad y = \frac{k}{\left(1+\frac{mx}{c}\right)^{\frac{1}{m}}}.$$

Soit

$$\frac{mx}{c} = \frac{1}{n}, \quad m = \frac{nx}{c},$$

on a

$$y = \frac{C}{\left(1+\frac{1}{n}\right)^{\frac{nx}{c}}} = \frac{C}{\left[\left(1+\frac{1}{n}\right)^{n}\right]^{\frac{x}{c}}}.$$

Si l'on fait $m = 0$, on a $n = \infty$ et $\lim\left(1+\frac{1}{n}\right)^{n} = e$.

Donc

$$y = C\frac{1}{e^{\frac{x}{c}}} = Ce^{-\frac{x}{c}},$$

équation qui est de la forme de la logarithmique de Pouillet.

Si dans certains cas les pieds de tangente n'étaient pas équidistants, ce que je n'ai pas encore observé, mais qui pourrait peut-être se produire dans d'autres cas, l'équation de la sous-tangente ne serait plus linéaire, mais pourrait être représentée par une expression parabolique de la forme

$$S = m + nx + px^2.$$

L'équation différentielle de la courbe serait alors

$$\frac{dy}{y} = -\frac{dx}{m+nx+px^2} = -p\frac{dx}{x^2+rx+t}.$$

Si les deux facteurs en lesquels se décompose le trinôme $x^2 + rx + t$ sont imaginaires, auquel cas $\frac{r^2}{4} - t < 0$, l'intégrale s'obtient facilement; on a alors

$$Ly = -p \frac{1}{\sqrt{t - \frac{r^2}{4}}} \text{arc tang} \frac{x - \frac{r}{2}}{\sqrt{t - \frac{r^2}{4}}} + LC.$$

Mais je n'ai pas jugé nécessaire de pousser plus loin ce calcul, le cas auquel il s'applique ne s'étant pas présenté dans mes recherches. On voit que l'on peut obtenir dans la généralité des cas l'équation de la radiation transmise.

Mais la formule que je propose, et celles que l'on a employées précédemment, peuvent-elles être étendues au delà des circonstances pour lesquelles elles ont été calculées? Ce sera là une extrapolation qui n'est pas rigoureusement justifiée. Cependant, si l'on observe que, dans la formule que je propose, l'observation fondamentale de l'équidistance des pieds des tangentes qui sert de base à ma formule peut être assez approximativement vérifiée pour des valeurs de x variant depuis un nombre peu différent de l'unité jusqu'à 7, on peut invoquer la légitimité de son extension à l'intervalle compris entre 1 et zéro. Il serait difficile, en effet, de concevoir que la loi régulière entre les premières limites fût en défaut entre les secondes; si même cela était, il n'est pas probable que l'écart fût bien grand; dans tous les cas, une extrapolation de ce genre est le seul moyen qui permette d'évaluer approximativement la constante solaire, et, à ce titre, son emploi peut être justifié.

Je citerai ici les trois séries que j'ai trouvées assez régulières pour pouvoir être calculées.

La première est celle du 8 janvier 1875; les observations ont été faites avec un pyrhéliomètre de Pouillet dont la boîte était remplie d'eau, mais dont la base était platinée. La constante solaire 1,898, quoique supérieure à celle

qu'a donnée Pouillet, 1,763, est probablement trop faible, car elle est sujette à la cause d'erreur inhérente à l'emploi de l'eau comme liquide calorimétrique, et que nous avons signalée (p. 458). La courbe horaire est représentée *fig.* 3. On voit qu'elle est assez symétrique.

Station, Montpellier, près du Jardin des Plantes : Très-belle journée, temps calme, ciel sans voile appréciable; quelques nuages se sont montrés le soir au couchant.

La seconde série est celle du 4 janvier 1876. Les observations ont été faites avec l'actinomètre que j'ai décrit; il en est de même des suivantes; les séries de 1874 et celles de 1875 jusqu'au mois d'avril sont les seules qui aient été faites au moyen du pyrhéliomètre de Pouillet à surface platinée et contenant de l'eau.

Le constante solaire est 2,323.

La courbe horaire et celle des calories sont représentées *fig.* 5 et 6. La symétrie de la courbe horaire n'étant pas tout à fait rigoureuse, je me suis guidé, pour le tracé de la courbe des calories, de préférence sur les observations de l'après-midi.

Station, Montpellier, près du Jardin des Plantes : Temps magnifique; très-belle journée, sans le plus léger voile et sans un nuage au ciel.

La troisième série n'est basée que sur une demi-journée d'observations; mais la limpidité de l'atmosphère était telle qu'à Palavas, lieu de l'observation, on voyait, du bord de la mer, avec une grande netteté, le massif du Canigou, qui en est éloigné de 50 lieues environ; la région du ciel voisine du soleil n'avait que très-peu d'éclat, signe d'une faible diffusion. L'atmosphère est restée très-limpide et sans nuage jusqu'au coucher du soleil; ces circonstances, jointes à un très-léger vent de nord-ouest, étaient très-favorables aux observations. La nature de la station où elles ont été faites peut leur donner un certain intérêt; l'épaisseur atmosphérique a varié entre les limites très-étendues de 1,5 à 7 environ. La constante solaire est

2,133, nombre un peu inférieur au précédent, quoiqu'il en soit assez rapproché.

A la suite des résultats des observations, je donne les mesures faites sur la courbe qui les représente et les formules que j'en ai déduites; j'ai adopté celles qui donnent l'intensité calorifique de la radiation en fonction de la constante solaire (*voir* p. 499),et qui sont, sous une autre forme, celles que j'avais données précédemment ([1]).

Série du 8 *janvier* 1875 (Montpellier).

TEMPS SOLAIRE vrai.	CALORIES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.	TEMPS SOLAIRE vrai.	CALORIES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.
8h45m	0,626	5,90	2h28m	0,921	3,47
9.53	0,952	3,34	2.53	0,797	4,08
10.43	1,079	2,77	3.23	0,666	5,50
11.23	1,088	2,53	3.33	0,631	6,10
12.53	1,060	2,54			

MESURES FAITES SUR LA COURBE.

Épaisseurs	2	3	4	5	6
Calories mesurées	1,190	0,970	0,815	0,705	0,628
Sous-tangentes	5,10	5,95	6,80	7,65	8,50
Coefficients de transmissibilité.	0,822	0,845	0,863	0,877	0,889
Calories calculées,	1,177	0,981	0,838	0,733	0,644
Différences	−0,013	+0,011	+0,023	+0,028	+0,016

$$S = 3,4 + 0,85\,x,\quad y = \frac{1,898}{(1 + 0,025058\,x)^{1,1765}}.$$

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES.

Baromètre à zéro	9h.	767mm,4.	Ciel très-serein.	
	Midi.	767mm,4.		
État hygrométrique	9h.	0,74.	Températures	maxima. 12,5
	Midi.	0,63.		minima. −2,0
Vent	9h.	NE très-faible.		
	Midi.	N faible.		

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, p. 81; 1876.

Série du 4 janvier 1876, fig. 5 *et* 6 (Montpellier).

TEMPS SOLAIRE vrai.	CALORIES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.	TEMPS SOLAIRE vrai.	CALORIES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.
h m			h m		
8.49	0,920	5,32	1.18	1,220	2,75
9.21	1,049	3,97	2.34	1,036	3,88
10.15	1,153	3,01	2.40	1,005	4,02
10.19	1,171	2,96	2.56	0,950	4,60
11.21	1,275	2,52	3 13	0,865	5,45
11.42	1,282	2,47	3.23	0,840	6,14
11.46	1,288	2,46			

MESURES FAITES SUR LA COURBE.

Épaisseurs..................	2	3	4	5	6
Calories mesurées..............	1,39	1,16	1,02	0,925	0,85
Pieds des tangentes..........	7,90	10,85	13,80	16,75	19,70
Différences..................	//	2,95	2,95	2,95	2,95
Sous-tangentes.............	5,90	7,85	9,80	11,75	13,70
Coefficients de transmissibilité.	0,844	0,880	0,904	0,919	0,924
Calories calculées..........	1,335	1,154	1,029	0,938	0,865
Différences..................	−0,055	−0,006	+0,009	+0,013	+0,015

$$S = 2,00 + 1,95x, \quad y = \frac{2,323}{(1 + 0,975\,x)^{0.512}}.$$

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES.

Baromètre à zéro....	9h.	761mm,3.	Ciel très-serein.	
	Midi.	759mm,3.		
État hygrométrique..	9h.	0,80.	Températures maxima....	18,8
	Midi.	0,53.	Températures minima....	2,4
Vent...	9h.	NO faible.		
	Midi.	N faible.		

Série du 5 *octobre* 1875 (Palavas).

TEMPS SOLAIRE vrai.	CALORIES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.	TEMPS SOLAIRE vrai.	CALORIES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.
h m			h m		
11.21	1,147	1,47	3.35	0,967	2,70
12.20	1,269	1,46	4.8	0,911	3,55
2.15	1,158	1,80	4.37	0,719	5,20
2.35	1,068	1,95	4.57	0,625	6,95

MESURES FAITES SUR LA COURBE.

Épaisseurs	1	2	3	4	5	6	7
Calories	1,375	1,075	0,930	0,820	0,743	0,680	0,640
Sous-tangentes	3,4	5,5	7,4	8,8	11,6	13,9	16,0
Coefficients de transmissibilité.	0,745	0,834	0,877	0,902	0,918	0,930	0,939

$$S = 1,3 + 2,1x, \quad y = \frac{2,133}{(1 + 1,615x)^{0,43}}.$$

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES.

Baromètre à zéro....	Midi.	$764^{mm},5$.	Ciel très-serein.
État hygrométrique..	Midi.	0,57.	Températures { maxima. 28,6 ; minima. 19,7
Vent..............	Midi.	ONO faible.	

La constante solaire est donc supérieure à 2, car j'ai lieu de croire que les valeurs trouvées dans la série du 8 janvier 1875 sont un peu trop faibles ; j'en ai déjà donné la raison.

Les nombres que j'ai obtenus sont supérieurs à 1,763 donnés par Pouillet. Forbes (1) avait trouvé, au moyen de l'actinomètre d'Herschel et des observations correspondantes qu'il fit avec Kæmtz au Faulhorn et à Brienz, 388,4 *actines*, soit $2^{cal},847$, l'actine valant $0^{cal},00733$.

(1) *Phil. Trans.*, 1842, Part II, p. 261.

Fig. 5.

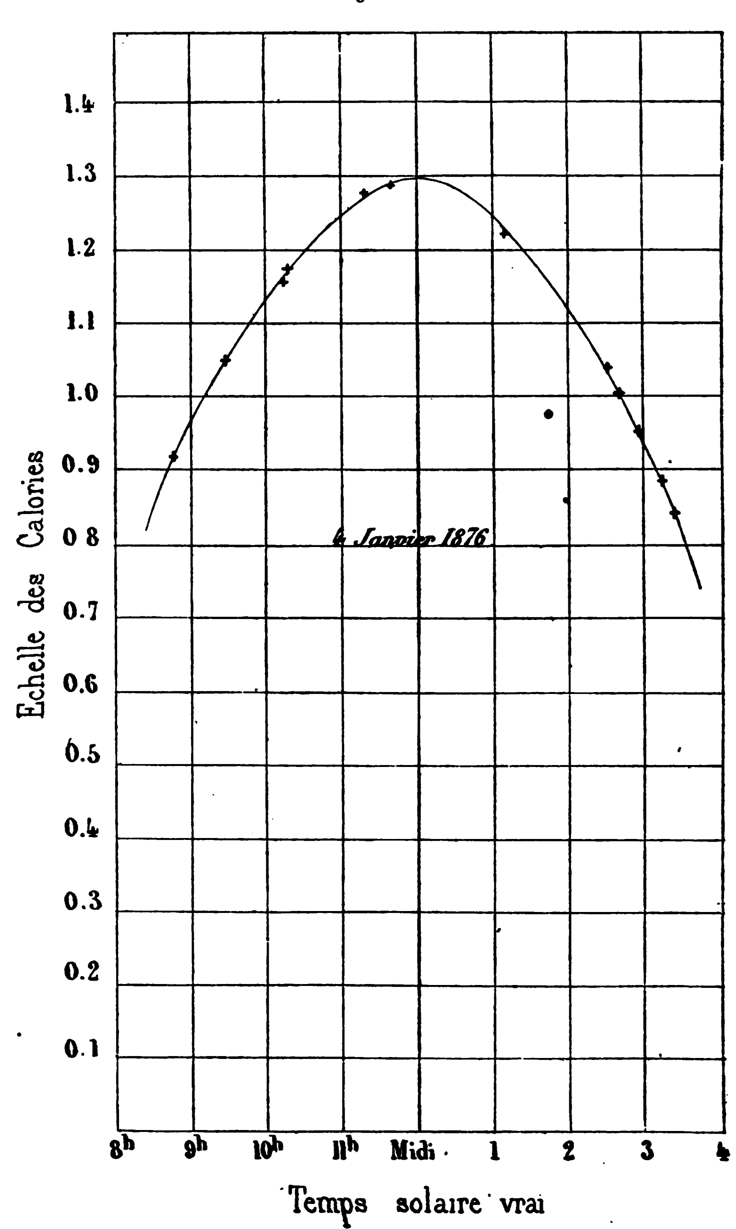

1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0 8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
Echelle des Calories
4 Janvier 1876
8h
9h
10h
11h
Midi
1
2
3
4
Temps solaire vrai

Fig. 6.

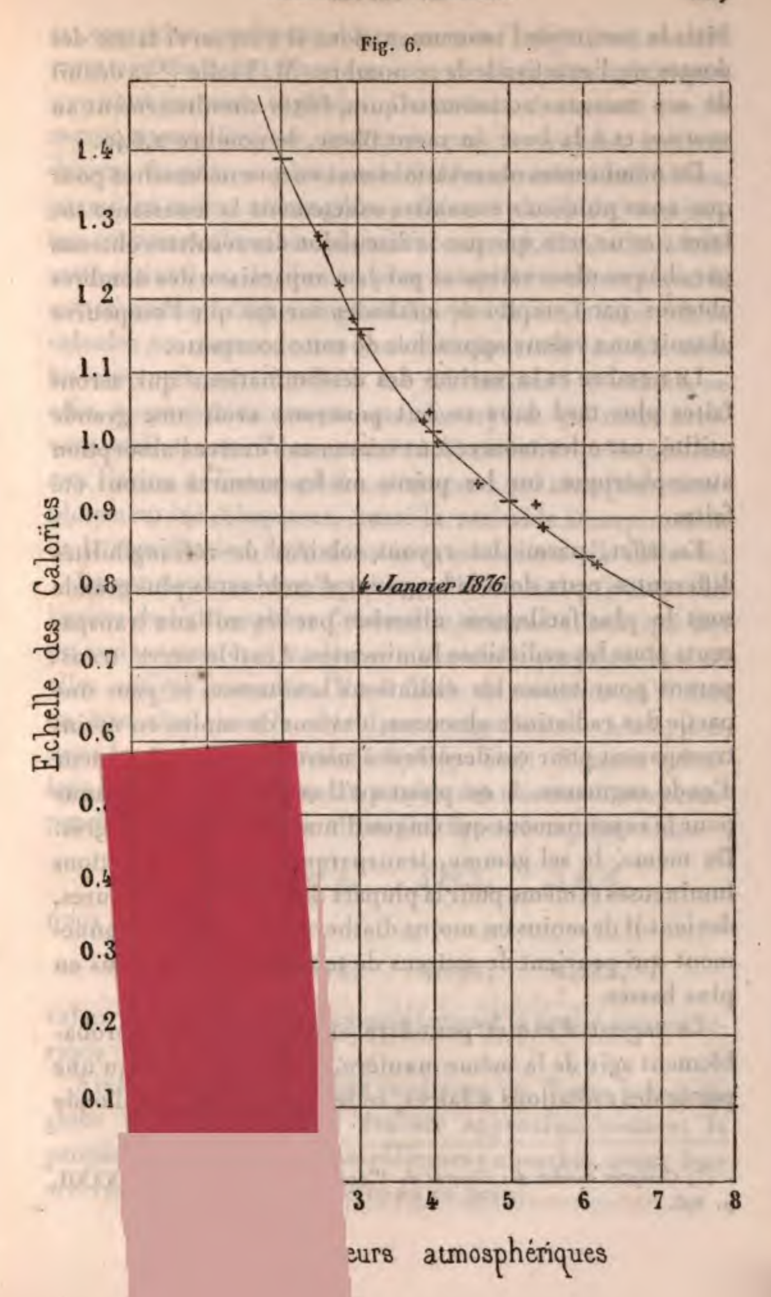

Echelle des Calories
1.4
1.3
1 2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.4
0.3
0.2
0.1
4 Janvier 1876
3
4
5
6
7
8
atmosphériques

Fig. 5.

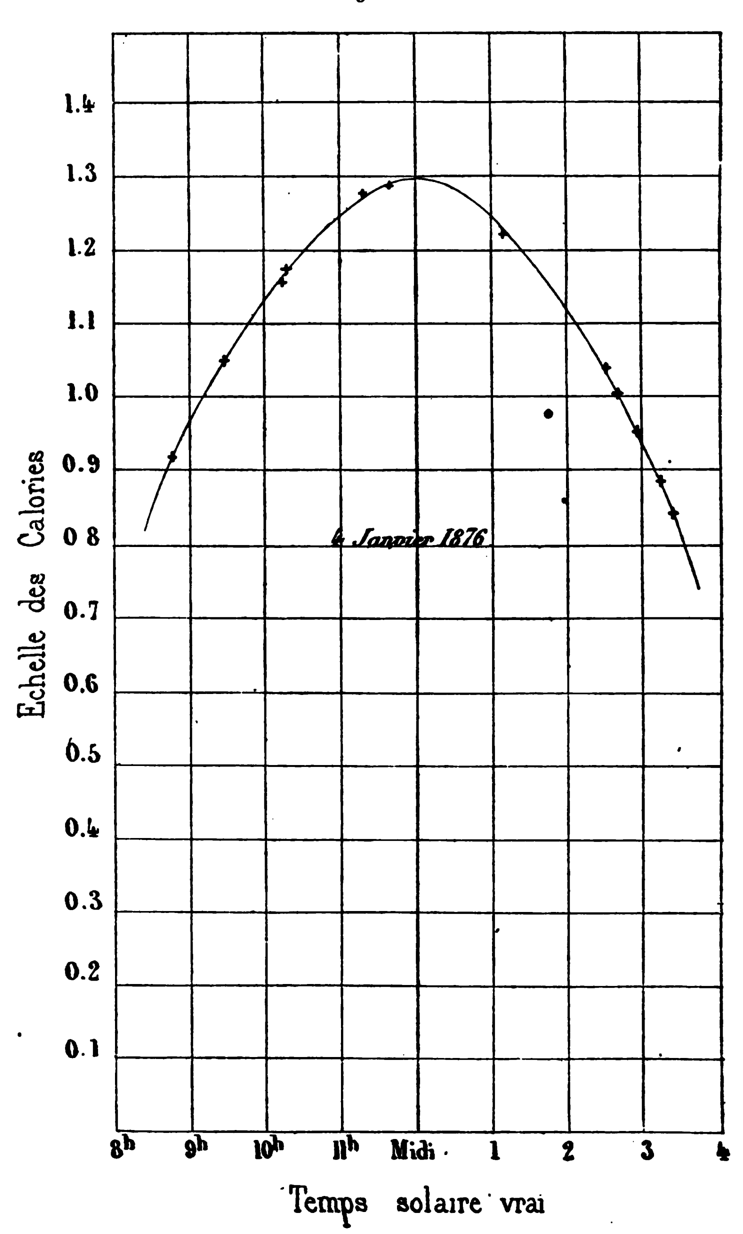
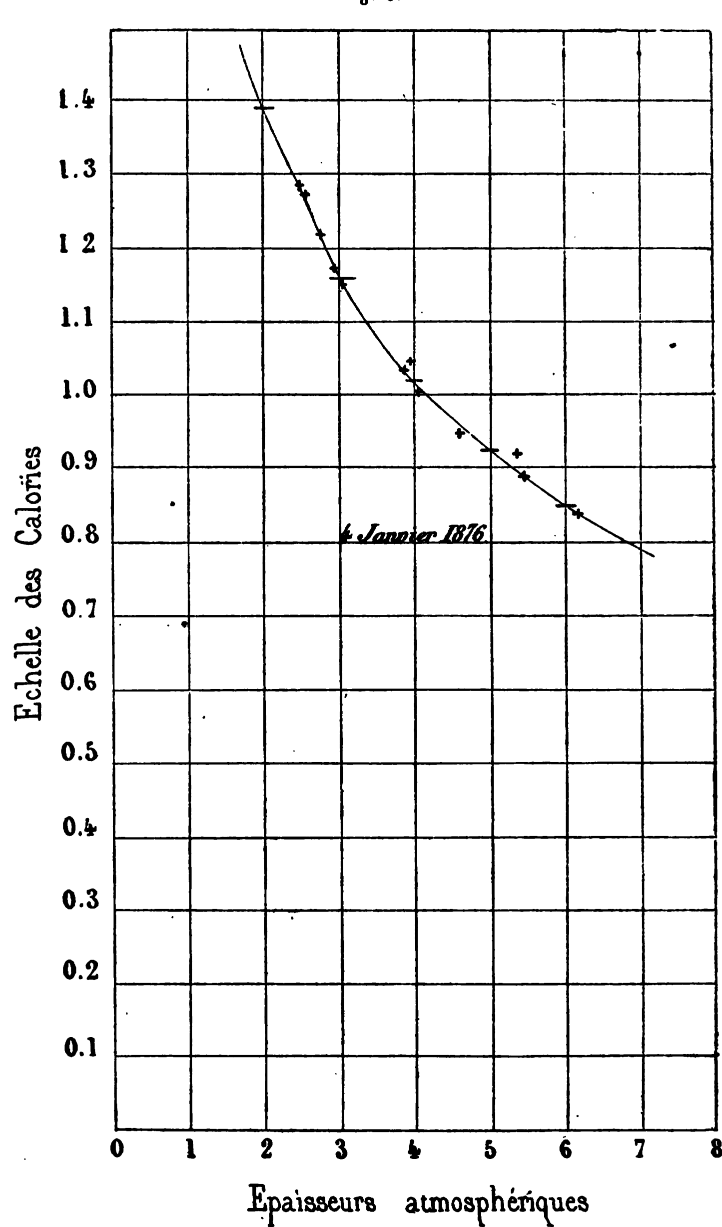

1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0 8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
Echelle des Calories
4 Janvier 1876
8h
9h
10h
11h
Midi
1
2
3
4
Temps solaire vrai

Fig. 6.


1.4
1.3
1 2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
Echelle des Calories
4 Janvier 1876
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Epaisseurs atmosphériques

Mais la nature de l'instrument dont il s'est servi laisse des doutes sur l'exactitude de ce nombre. M. Violle [1] a déduit de ses mesures actinométriques, faites simultanément au sommet et à la base du mont Blanc, le nombre 2,540.

De nombreuses observations sont encore nécessaires pour que nous puissions connaître exactement la constante solaire ; ce ne sera que par la discussion des résultats obtenus par chaque observateur et par la comparaison des nombres obtenus par l'emploi de méthodes variées que l'on pourra obtenir une valeur approchée de cette constante.

Le nombre et la variété des déterminations qui seront faites plus tard dans ce but pourront avoir une grande utilité, car elles montreront comment s'exerce l'absorption atmosphérique sur les points où les mesures auront été faites.

En effet, parmi les rayons solaires de réfrangibilités différentes, ceux dont la longueur d'onde est la plus grande sont le plus facilement absorbés par les milieux transparents pour les radiations lumineuses. Ainsi le verre, transparent pour toutes les radiations lumineuses et pour une partie des radiations obscures, devient de moins en moins transparent pour ces dernières à mesure que leur longueur d'onde augmente, à ce point qu'il est absolument opaque pour le rayonnement qui émane d'une source à 100 degrés. De même, le sel gemme, transparent pour les radiations lumineuses et même pour la plupart des radiations obscures, devient-il de moins en moins diathermane pour le rayonnement qui provient de sources de températures de plus en plus basses.

La vapeur d'eau et peut-être aussi l'air doivent probablement agir de la même manière, et il est possible qu'une partie des radiations solaires, celle dont la longueur d'onde

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, p. 896.

est comprise au-dessus d'une certaine limite, soit totalement arrêtée avant d'arriver aux couches atmosphériques que nous pouvons explorer. De même, à mesure que la masse atmosphérique traversée par les rayons solaires devient de plus en plus considérable, certaines radiations, parmi les moins réfrangibles, doivent s'éteindre complétement avant d'arriver à la surface du sol. Il résulterait de cette extinction, de plus en plus complète à mesure que la masse atmosphérique augmente, que la constante solaire calculée au moyen de ces observations serait variable avec les circonstances où elle a été déterminée : le calcul, en effet, ne peut tenir compte que des rayons qui nous arrivent réellement ; il les ramène à l'intensité qu'ils avaient aux limites de l'atmosphère, mais ceux qui manquent complétement lui échappent. Aussi la véritable interprétation de la signification de la constante solaire est-elle celle-ci :

La constante solaire représente l'intensité qu'aurait aux limites de l'atmosphère l'ensemble des radiations qui ont pu arriver sans être totalement absorbées jusqu'au lieu où elles ont été mesurées. Il est facile de montrer qu'il doit en être ainsi dans la série de nos expériences. Ainsi, prenons la série du 4 janvier 1876 (p. 504). Si nous calculons la constante solaire au moyen des observations correspondant aux épaisseurs atmosphériques comprises entre

2 et 3, 3 et 4, 4 et 5, 5 et 6,

nous trouvons

2,374, 2,314, 2,296, 2,283,

valeur qui diminue constamment quand la masse atmosphérique traversée augmente.

Ainsi la mesure de cette constante en divers points du globe pourrait servir à évaluer approximativement la proportion des rayons complétement absorbés avant leur arrivée à la surface de la terre en ce point.

On voit de plus que toutes les valeurs que l'on pourra assigner à la constante solaire ne sont que des limites inférieures de sa valeur réelle; si de plus on pouvait tenir compte de l'absorption exercée par l'atmosphère solaire sur les radiations qui sont émises par sa masse, comme Laplace ([1]) a essayé de le faire, on arriverait à cette conclusion que l'intensité de la radiation qui serait émise par le Soleil, s'il était privé de son atmosphère, serait très-considérablement supérieure à son intensité aux limites de notre atmosphère. Mais il serait téméraire, dans l'état actuel de nos connaissances, de faire des hypothèses même approximatives sur l'intensité de ce foyer calorifique; le développement des études d'Astronomie physique date de peu de temps; la haute importance des découvertes faites récemment sur la constitution du Soleil nous permet d'espérer un rapide accroissement de la somme de nos connaissances sur ce sujet, dans un avenir probablement peu éloigné.

Il était intéressant de comparer les résultats de mes séries avec celles de Pouillet et avec celle qu'a publiée M. Desains. Mais il faut observer d'abord que les nombres de Pouillet doivent être un peu affaiblis par les causes d'erreur dont j'ai déjà parlé (p. 458). De plus, il faut remarquer que Pouillet n'a pas porté son attention sur la dissymétrie à peu près générale des courbes horaires des calories; une seule contient deux observations faites dans la matinée, toutes les autres ne donnant que des observations faites l'après-midi. Celle de M. Desains, au contraire, correspond à une symétrie remarquable des observations faites pendant la journée du 25 avril 1875. Or les observations que j'ai faites pendant les mois de mai, juin, juillet, septembre, m'ont toujours donné des courbes dissymétriques qui ne pouvaient être soumises au calcul. Il peut en être

([1]) *Mécanique céleste*, t. IV, p. 318.

de même de celles de Pouillet, qui ont été faites pendant ces mois. J'ai réduit en calories les températures données par Pouillet, en les multipliant par le facteur 0,2624, qui représente la chaleur reçue en une minute sur un centimètre carré, correspondant à une élévation de température de 1 degré de son pyrhéliomètre; enfin j'ai transformé les épaisseurs calculées au moyen de la formule de Lambert en épaisseurs déduites de la formule de Laplace. Je me suis servi pour cela du tracé des courbes qui donnent ces épaisseurs en fonction dès distances zénithales et dont j'ai déjà parlé (p. 484).

Le tracé des courbes des calories en fonction des épaisseurs m'a permis de calculer les coefficients de transmissibilité.

OBSERVATIONS DE POUILLET.

28 *juin* 1837.			27 *juillet* 1837.		
HEURES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.	CALORIES.	HEURES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.	CALORIES.
7.30 (h m)	1,860	0,997	Midi	1,147	2,286
10.30	1,164	1,050	1h	1,174	1,273
Midi	1,107	1,233	2	1,266	1,246
1	1,132	1,220	3	1,444	1,181
2	1,216	1,207	4	1,800	1,076
4	1,700	1,050	5	2,250	0,918
6	3,350	0,630	6	3,950	0,617

ÉPAISSEURS.	CALORIES.	TRANSMISSIBILITÉ.	ÉPAISSEURS.	CALORIES.	TRANSMISSIBILITÉ.
1	1,30	0,717	1	1,36	0,691
2	0,95	0,732	2	0,99	6,744
3	0,70	0,744	3	0,76	0,779
4	0,52	0,758	4	0,61	0,808
Coefficient d'après Pouillet,		0,7244	Coefficient d'après Pouillet,		0,7585

22 septembre 1837.

HEURES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.	CALORIES.
Midi	1,507	1,207
1^h	1,559	1,181
2	1,800	1,128
3	2,200	1,050
4	3,000	0,813
5	5,650	0,501

ÉPAISSEURS.	CALORIES.	TRANSMISSIBILITÉ.
1	1,46	0,691
2	1,07	0,739
3	0,84	0,779
4	0,69	0,823

Coefficient d'après Pouillet, 0,7780

11 mai 1838.

HEURES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.	CALORIES.
11^h	1,193	1,325
Midi	1,164	1,338
1	1,193	1,325
2	1,288	1,273
3	1,473	1,233
4	1,800	1,102
5	2,580	0,958
6	4,200	0,708

ÉPAISSEURS.	CALORIES.	TRANSMISSIBILITÉ.
1	1,40	0,717
2	1,08	0,779
3	0,88	0,816
4	0,73	0,842

Coefficient d'après Pouillet, 0,7888

4 mai 1838.

HEURES.	ÉPAISSEURS atmosphériques.	CALORIES observées.	CALORIES calculées.	DIFFÉRENCES.
Midi	1,191	1,260	1,252	−0,008
1^h	1,223	1,233	1,240	+0,007
2	1,325	1,207	1,216	+0,009
3	1,530	1,128	1,140	+0,012
4	2,000	1,023	1,006	−0,017
5	2,750	0,839	0,837	−0,002
6	4,800	0,512	0,506	−0,006

ÉPAISSEURS.	CALORIES.	SOUS-TANGENTES.	TRANSMISSIBILITÉ.
0	1,75	3,4	0,7451
1	1,30	3,6	0,7575
2	1,00	3,8	0,7686
3	0,79	4,0	0,7787
4	0,62	4,2	0,7881
5	0,49	4,4	0,7968
Coefficient d'après Pouillet, 0,7756.			

Ces observations ont été calculées au moyen de la formule

$$y = \frac{1,752}{(1+0,0587x)^5}. \quad \text{Constante solaire} = 1,752.$$

Cette dernière série étant la plus régulière de toutes, j'en donne la formule et la vérification.

On verra, par la seule inspection de ces tableaux, que les valeurs trouvées par Pouillet pour l'intensité calorifique des radiations sont probablement trop faibles ; mais il est plus important de comparer les transmissibilités.

Or les transmissibilités calculées d'après les expériences de Pouillet sont plus faibles et varient entre des limites moins étendues que celles que j'ai trouvées à Montpellier.

Remarquons que la valeur des coefficients de transmissibilité est indépendante de la valeur absolue de l'échelle qui mesure les quantités de chaleur, de sorte que les résultats de Pouillet et les miens sont comparables sous ce rapport. De cette comparaison on peut conclure :

1° Que, la transmissibilité à Paris variant entre des limites plus restreintes qu'à Montpellier, l'épaisseur atmosphérique restant comprise entre les limites de 1 à 4, les rayons reçus à Paris doivent être moins riches en radiations de faible réfrangibilité, c'est-à-dire qu'avant d'arriver au

sol ils ont subi une plus forte déperdition de rayons obscurs.

2° La faible valeur des coefficients observés à Paris montre que, quoique les rayons solaires y soient moins riches en radiations peu réfrangibles, l'absorption y est cependant encore plus forte qu'à Montpellier.

VARIATIONS ANNUELLES DE L'INTENSITÉ DE LA RADIATION (1).

Ici encore, nous constatons une dissymétrie et des inégalités annuelles analogues à celles que l'on observe dans le cours d'une même journée. Le tableau suivant donne l'intensité calorifique de la radiation solaire observée à midi vrai, par de belles journées, les masses atmosphériques traversées à ce moment, et l'intensité qu'aurait cette même radiation, si la masse atmosphérique traversée était constante et égale à l'unité, c'est-à-dire à celle qui correspondrait à une transmission verticale. Nous avons obtenu ces derniers nombres, qui ne sont qu'approximatifs, en traçant la courbe des calories en fonction des épaisseurs, au moyen de plusieurs observations, et en la prolongeant jusqu'à l'ordonnée située à une distance égale à l'unité.

En regard de ces nombres se trouvent mentionnées les observations météorologiques faites au même moment.

Il serait utile de tracer la courbe dont ces calories sont les ordonnées et dont les abscisses sont les jours de l'année, ainsi que celle des épaisseurs atmosphériques à midi, aux divers jours. Mais nous nous proposons de ne la publier que lorsque nous pourrons disposer des résultats de plusieurs années d'observations.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, p. 375; 1876.

DATES.	INTENSITÉS calorifiques.	ÉPAISSEURS atmosphériq.	INTENSITÉS correspondant à une épaisseur = 1.	ÉTATS hygrométriq.	BAROMÈTRE à zéro.	VENT. Force. — Direction.	STATIONS.
8 janvier.	1,09	2,76	1,62	0,55	"	N faible.	Montpellier, près du Jardin des Plantes
6 février.	1,13	2,15	1,52	0,34	764,1	NO très-faible.	»
21 id.	1,16	1,80	1,32	0,31	757,8	NNO id.	»
29 mars.	1,30	1,30	1,40	0,22	760,1	Id. id.	»
15 avril.	1,34	1,22	1,43	0,26	763,5	N faible.	»
5 mai.	1,51	1,13	1,57	0,54	758,9	NE faible.	»
8 id.	1,25	1,12	1,30	0,40	761,6	SE faible.	»
9 id.	1,24	1,12	1,29	0,49	761,0	Id.	»
13 id.	1,19	1,11	1,22	0,25	768,6	ENE assez fort.	»
14 id.	1,20	1,11	1,25	0,32	763,6	NE faible.	»
15 id.	1,20	1,11	1,24	0,46	762,2	E assez fort.	»
20 id.	1,28	1,10	1,31	0,43	759,1	NO faible.	»
22 id.	1,25	1,10	1,28	0,47	760,3	S faible.	»
6 juillet.	1,23	1,08	1,26	0,52	761,7	NNE faible.	»
10 id.	1,28	1,09	1,31	0,39	759,6	NO fort.	»
4 septemb.	1,17	1,25	1,29	0,40	760,2	NO léger.	Gignac, à la campagne.
6 id.	1,15	1,27	1,35	0,41	764,5	Id.	
7 id.	2,17	1,28	1,27	0,43	763,2	Id.	
5 octobre.	1,27	1,58	1,37	0,64	763,5	O faible.	Palavas, au bord de la mer.
16 id.	1,25	1,70	1,49	0,37	751,3	NO fort.	Montpellier, près du Jardin des Plantes
22 id.	1,25	1,80	1,49	0,57	752,5	OSO faible.	
24 id.	1,26	1,86	1,50	0,60	754,0	NO fort.	
25 id.	1,33	1,89	1,58	0,78	759,1	N faible.	
16 novemb.	1,15	2,40	"	0,67	"	NE faible.	Palavas.
9 décemb.	1,24	2,80	"	0,92	762,5	NO léger.	Montpellier, près du Jardin des Plantes
13 id.	1,31	2,84	"	0,35	762,0	O léger.	
31 id.	1,15	2,83	"	0,93	765,7	Id.	

L'examen de ce tableau et celui de la courbe qui le représente conduit aux conséquences suivantes :

1° Il y a une certaine analogie entre les variations annuelles et les variations diurnes. Ainsi, de même que la courbe des variations diurnes n'est pas symétrique par rapport au midi vrai, et présente un maximum avant ce moment, de même dans le courant de l'année la radiation a ses plus grandes valeurs du 31 décembre au 21 juin. La courbe qui représente ces variations est plus élevée pendant la première moitié de l'année que pendant la seconde, et le maximum est atteint avant le 21 juin, époque du solstice d'été.

Dans le courant du mois de juillet, l'intensité a été inférieure à celle qui a été mesurée à la fin de mars et au commencement d'avril, quoique au mois de juillet la hauteur du soleil fût bien plus grande; de plus, dans le courant du mois de septembre, la radiation avait à peu près la même valeur que vers la fin de février.

2° La radiation augmente rapidement du commencement de janvier au commencement de mai, où elle a atteint son maximum. Les plus fortes intensités sont comprises dans une période qui commence à la fin de mars pour finir au commencement de mai ; l'intensité diminue beaucoup en été.

3° On remarque dans le courant de cette année quatre périodes remarquables : la première qui commence à la fin de mars et finit au commencement de mai, où la radiation atteint les valeurs les plus hautes de l'année ; elle coïncide avec la reprise de l'activité des phénomènes de la végétation.

La seconde, du 5 au 20 mai, est caractérisée par un affaiblissement très-brusque de l'intensité de la radiation ; elle correspond à la période bien connue de refroidissement de la première quinzaine de mai, qui coïncide avec celle des *Saints de glace*.

La troisième, celle du commencement de septembre, correspond à des valeurs très-faibles de la radiation, quoique le ciel ait été d'une grande pureté pendant les observations. Il est à remarquer que ces observations ont précédé immédiatement l'époque des pluies torrentielles du 11 au 14 septembre, qui occasionnèrent des pertes si considérables dans le département de l'Hérault.

La quatrième, du 5 au 25 octobre, est caractérisée par une augmentation considérable de l'intensité de la radiation, qui durant cette période est supérieure à la moyenne du mois de mai.

4° Enfin on remarquera qu'il n'existe aucune relation bien nette entre les valeurs de la radiation et celles de l'état hygrométrique. En effet, l'état hygrométrique mesuré par nos instruments est celui de la couche d'air qui est en contact immédiat avec le sol et doit être très-différent de l'état moyen de la masse atmosphérique. Aussi la direction du vent nous donne-t-elle à cet égard des indications moins vagues, et l'on peut voir que l'intensité de la radiation est assez élevée par les vents du nord, du nord-ouest et du nord-est, qui nous amènent des courants froids et secs, tandis qu'elle faiblit visiblement par les vents du sud-est et du sud, qui sont chauds et humides. Ici l'on retrouve d'une manière très-nette l'influence prépondérante de l'absorption exercée par la vapeur d'eau.

M. Desains ([1]) a mesuré à Paris l'intensité calorifique de la radiation solaire au moyen de son actinomètre thermo-électrique, et l'absorption T que subit cette radiation en traversant une couche d'eau distillée ayant une épaisseur constante et égale à 8 millimètres. Quelques-unes de ces observations ayant été faites en 1875, leur comparaison avec les miennes pourra présenter quelque intérêt.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 1420; juin 1875.

Observations faites à midi vrai en 1874 et 1875 à Paris.

DATES.	CALORIES.	T.	DATES.	CALORIES.	T.
30 avril 1874....	1,23	"	30 janvier 1875....	1,00	0,68
5 juin »	1,10	0,66	18 avril »	1,16	0,66
22 » »	1,29	0,70	20 » »	1,03	0,64
4 juillet »	1,16	0,71	25 » »	1,22	0,68
6 » »	1,09	0,69			
24 août »	1,15	0,69			

On voit que l'intensité de la radiation est toujours plus faible à Paris qu'à Montpellier, si l'on excepte l'observation du 22 juin 1874, qui a donné 1,29 à Paris, et à laquelle je ne puis comparer aucune observation faite à Montpellier dans le courant de ce mois.

On voit aussi que l'intensité de la radiation est assez forte à Paris pendant le mois d'avril. On ne peut pas expliquer la faiblesse relative des nombres obtenus par M. Desains par la plus grande épaisseur atmosphérique que les rayons doivent traverser à Paris, à cause de sa latitude plus élevée; la véritable raison est l'absorption plus énergique exercée par une atmosphère plus humide, et par les fumées et les vapeurs qui se dégagent toujours des grandes villes.

D'après ce que nous avons dit de l'inégalité de l'absorption des radiations de diverses réfrangibilités, il est facile de voir que la grandeur des variations du coefficient de transmissibilité, lorsque l'épaisseur augmente, peut servir à mesurer les changements qu'éprouve la composition des radiations qui nous arrivent, la constitution atmosphérique restant constante. Les coefficients numériques de l'équation de la sous-tangente

$$S = c + mx$$

peuvent servir à caractériser ces changements. En effet, plus la valeur de m sera faible, plus la courbe des intensités calorifiques sera tendue, et plus elle se rapprochera d'une logarithmique ; c'est en effet ce que l'on remarque dans les équations suivantes des courbes qui représentent les observations de Pouillet dont nous avons donné les tableaux (p. 511 à 513), si l'on compare ces coefficients aux valeurs correspondantes de la transmissibilité.

28 juin 1837......... ..	$S = 2,8 + 0,2x$
27 juillet 1837.........	$S = 2,0 + 0,7x$
22 septembre 1837.....	$S = 2,1 + 0,6x$
4 mai 1838.......	$S = 3,4 + 0,2x$
11 mai —	$S = 2,1 + 0,9x$

Dans les courbes qui représentent les résultats de mes observations, au contraire, les sous-tangentes varient plus rapidement, et les valeurs relativement grandes des coefficients m de x dans les équations des sous-tangentes sont une preuve certaine de changements plus considérables du coefficient de transmissibilité, et par conséquent de la composition des radiations qui parviennent à la surface du sol (voir p. 503 à 505).

Cette particularité, ainsi que les valeurs relativement élevées de l'intensité de la radiation mesurée à Montpellier, sont une conséquence d'une transparence calorifique de l'atmosphère plus grande à Montpellier qu'à Paris.

Des déterminations plus nombreuse et faites dans des circonstances plus variées sont nécessaires pour qu'il soit possible d'établir avec quelque précision la nature de l'influence qu'exerce l'atmosphère en un point déterminé sur l'intensité et la composition des radiations solaires. C'est dans ce sens que je poursuis les recherches dont je viens de donner un premier aperçu. La mesure de la transmissibilité des radiations à travers une épaisseur constante d'eau peut aussi donner des indications très-utiles, comme le

montrent les résultats déjà obtenus par M. Desains et M. Soret.

Les déterminations que j'ai faites par cette méthode m'ont donné des résultats qui confirment les conclusions que j'ai tirées des différences de transmissibilité de la radiation solaire à travers des masses d'air variables ; elles seront résumées dans un autre travail.

MÉMOIRE SUR LA COMPRESSIBILITÉ DES LIQUIDES;

PAR M. E.-H. AMAGAT.

Tous les physiciens qui se sont livrés à des recherches expérimentales sur la compressibilité des liquides ont constaté que le coefficient de compressibilité de ces corps croît avec la température, l'eau exceptée. Ce fait, mis hors de doute par les expériences de M. Grassi, a été vérifié dans ces derniers temps, pour quelques liquides, par MM. Jamin, Amaury et Descamps.

Cependant les limites de température entre lesquelles ces recherches ont été faites, limites qui n'ont pas dépassé, en général, celles de la température ambiante, ne permettent pas de prévoir la grandeur que peuvent atteindre les coefficients de compressibilité à des températures beaucoup plus élevées.

Il était intéressant de connaître, surtout pour les liquides très-volatils, comment ils se compriment à des températures beaucoup supérieures à celle de leur ébullition, ce qui arrive dans ces conditions, relativement à leur dilatation, étant de nature à faire prévoir une augmentation considérable dans leur compressibilité.

Déjà MM. Amaury et Descamps ont cherché si la compressibilité des liquides, prise sous des pressions très-peu

supérieures à celles sous lesquelles ils bouillent à la température ordinaire, ne serait pas sensiblement plus grande que sous des pressions supérieures : ils n'ont rien trouvé de semblable ; mais cette conclusion ne saurait en rien faire prévoir ce que pourra être, par exemple, le coefficient de compressibilité d'un liquide comme l'éther chlorhydrique, maintenu liquide par la pression à une température de 100 degrés.

Aucun physicien, que je sache, n'a tenté jusqu'à présent de recherches dans cette voie, et la science ne possède aucune donnée expérimentale sur ce sujet.

De telles recherches sont cependant intéressantes à plusieurs points de vue :

D'abord elles sont indispensables si l'on veut, par la méthode ordinaire, pousser l'étude de la dilatation des liquides au delà de leur point d'ébullition. Les résultats numériques, malheureusement trop peu nombreux, auxquels est arrivé Drion sur ce sujet, sont évidemment tous trop faibles, ce physicien n'ayant pu, faute de données expérimentales, faire la correction relative à l'augmentation considérable de pression dans des appareils thermométriques. Pour l'éther chlorhydrique, cette correction pourra maintenant être faite jusqu'à 100 degrés.

D'un autre côté, la connaissance des coefficients de compressibilité dans des conditions très-variées de température et de pression permettra de mettre à l'épreuve certaines formules fort importantes de la Théorie mécanique de la chaleur.

On verra plus loin l'usage que j'ai fait de ces formules, que mes résultats vérifient aussi complétement qu'on peut le désirer ; c'est surtout à ce point de vue, je pense, que le travail que je vais exposer pourra présenter quelque intérêt.

Quoique l'appareil qui va être décrit ait été construit surtout en vue d'étudier l'influence de la température, les

limites des pressions entre lesquelles j'ai opéré m'ont permis d'examiner ce point encore controversé de l'influence des limites de pression ; enfin le grand nombre et la variété des liquides que j'ai étudiés conduiront à quelques rapports intéressants entre la constitution de ces corps et leur compressibilité.

Les liquides que j'ai étudiés sont :

L'éther éthylchlorhydrique;
L'éther éthylbromhydrique;
L'éther ordinaire;
L'éther méthylacétique;
L'éther éthylacétique;
L'alcool méthylique;
L'alcool ordinaire;
L'alcool amylique;
L'hydrure d'amylène;
L'hydrure d'hexylène;
L'hydrure d'heptylène;
La benzine;
L'acétone;
Le chloroforme;
Le sulfure de carbone.

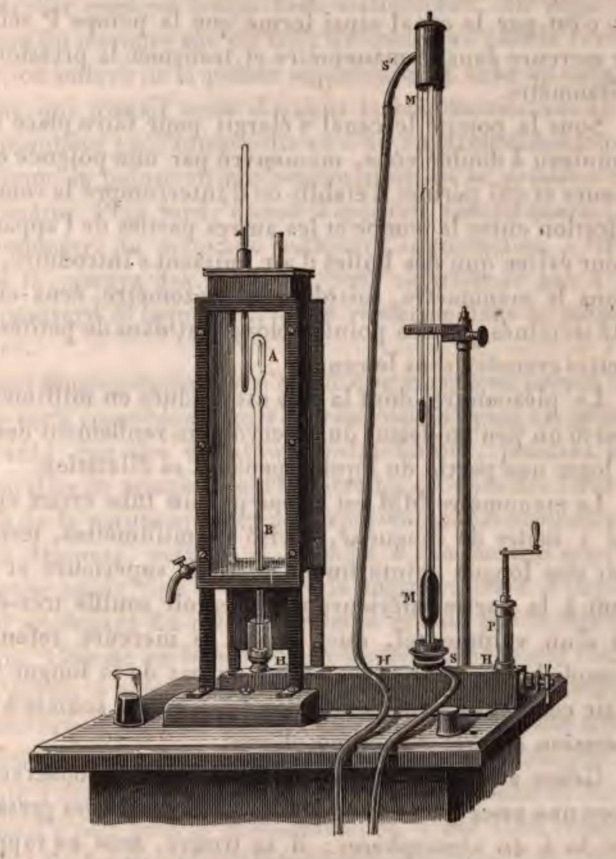
Tous ces corps ont été préparés ou purifiés avec soin dans mon laboratoire. Je donnerai plus loin les indications nécessaires relativement à deux ou trois d'entre eux qui n'ont pas été obtenus dans un grand état de pureté.

Ce travail sera divisé en trois Parties : la première sera consacrée à la méthode expérimentale ; dans la seconde j'exposerai les résultats; dans la troisième je les discuterai et je montrerai leur concordance avec ceux qu'on peut déduire des formules théoriques.

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

Le liquide à étudier est enfermé dans un piézomètre AB dont la tige traverse le fond d'une cuve à parois antérieure



et postérieure de glace ; cette cuve est remplie d'eau dont on règle la température avec la flamme d'un bec de gaz. La partie inférieure de la tige est mastiquée dans un boulon qui se visse sur une longue et forte pièce en fer HH

qui porte en même temps les autres parties de l'appareil, c'est-à-dire le manomètre MM et la pompe à mercure P. Le boulon est lui-même couronné par un petit manchon de verre qu'on maintient rempli d'eau froide pour éviter l'échauffement du mastic.

La pièce en fer HH est percée dans toute sa longueur, et c'est par le canal ainsi formé que la pompe P refoule le mercure dans le manomètre et transmet la pression au piézomètre.

Sous la pompe le canal s'élargit pour faire place à un pointeau à double cône, manœuvré par une poignée extérieure et qui permet d'établir ou d'interrompre la communication entre la pompe et les autres parties de l'appareil; pour éviter que des bulles d'air puissent s'introduire, soit dans le manomètre, soit dans le piézomètre, ceux-ci ont été terminés par des pointes plongeant dans de petites cuvettes creusées sous le canal.

Le piézomètre, dont la tige est graduée en millimètres, porte un peu au-dessus du réservoir un renflement destiné à loger une partie du liquide pendant sa dilatation.

Le manomètre MM est formé par un tube creux épais, de 1 mètre de longueur, divisé en millimètres, terminé par une longue pointe fine à sa partie supérieure et portant à la partie inférieure un réservoir soufflé très-épais et d'un volume tel, que, quand le mercure refoulé a rempli le réservoir et est arrivé au bas de la longue tige, l'air comprimé dans celle-ci se trouve déjà soumis à une pression de près de 9 atmosphères.

Grâce à cette disposition, le manomètre conserve encore une assez grande sensibilité, même sous des pressions de 30 à 40 atmosphères; il se trouve, sous ce rapport, dans les mêmes conditions de sensibilité qu'un manomètre cylindrique sans réservoir, qui aurait 9 mètres de longueur. Il est entouré d'un manchon cylindrique en verre, dans lequel circule continuellement un courant d'eau en-

trant en S, sortant par S', et fournie par un grand réservoir.

Quand le manomètre, parfaitement nettoyé et desséché, a été mis en place, on fait circuler l'eau dans le manchon, et quand le thermomètre T indique que la température est depuis quelque temps bien stationnaire, on règle le niveau du mercure sur un trait unique placé sous le réservoir, on enlève de la pointe supérieure un tube de caoutchouc qui n'avait cessé d'établir la communication avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'un appareil desséchant, on ferme la pointe au chalumeau et on lit la pression au baromètre. Plus tard, quand l'appareil fonctionnera, le thermomètre du manchon indiquera la correction à faire dans la mesure des pressions pour ramener le gaz à la température à laquelle il a été renfermé dans le manomètre.

Fort heureusement je n'ai eu que rarement besoin de faire cette correction, l'eau du réservoir n'ayant en général subi que des variations insignifiantes, pendant les intervalles de temps compris entre les époques des fermetures de la pointe et celles des expériences. Le manomètre a été démonté, nettoyé et desséché à chaque fois que le mercure ou la tige a montré la moindre trace d'impureté, provenant du corps de pompe graissé par le suif du piston. Comme on le voit, j'ai complétement écarté l'emploi qu'on a souvent fait d'une couche d'eau pour transmettre la pression au mercure ; j'ai évité aussi toute trace d'humidité dans le manomètre. Enfin, chaque fois que la pointe a été cassée et refermée, ce qui diminuait sa longueur d'à peu près 3 millimètres, il a été tenu compte de la diminution de volume correspondante, si petite qu'elle ait été.

En prenant les précautions que je viens d'indiquer, je pense avoir compensé autant que possible l'infériorité du manomètre à air comprimé, comparé au manomètre à air

libre ; ce dernier instrument, quand il s'agit de pressions d'une quarantaine d'atmosphères, dépassant de beaucoup les ressources dont je puis disposer, j'ai dû y renoncer, à mon grand regret.

Après avoir introduit le liquide dans le piézomètre et en avoir chassé l'air par l'ébullition, on introduit le mercure dans la tige au moyen d'un petit entonnoir à longue tige étirée à la lampe, et on le visse sur la pièce en fer.

Dans mes dernières expériences, j'ai fait usage d'un collier à gorge pour ajuster le piézomètre, afin d'éviter, comme cela m'était arrivé plusieurs fois, la rupture de la tige dans la partie mastiquée, pendant qu'on visse le boulon.

Enfin on ajuste la cuve : ses pieds sont réunis par deux sur deux socles en bois qu'on ajuste avec des boulons sur la base de l'appareil.

L'ajustage de cette pièce demande beaucoup de soin ; la tige du piézomètre doit passer très-exactement au centre d'une tubulure que porte le fond de la cuve, et que vient fermer un bouchon glissant autour de la tige même : le moindre défaut de centrage amènerait la rupture du piézomètre.

Enfin un rideau formé par une feuille de cuivre doublée d'une planchette de bois garantit le piézomètre, à l'extérieur de la cuve, contre la flamme du bec de gaz.

Quand l'appareil est ainsi disposé, ce qui ne se fait pas sans quelques difficultés, on remplit la cuve d'eau, on y place un thermomètre soutenu par une tubulure du couvercle, on porte l'eau à la température à laquelle on veut opérer, et quand celle-ci est devenue parfaitement stationnaire, ce qui n'offre de difficulté ni à la température ambiante, ni à celle de l'eau bouillante, mais est souvent fort long aux températures intermédiaires, il n'y a plus qu'à lire dans une lunette horizontale les volumes occupés par le liquide, tandis qu'un second observateur ma-

nœuvre la pompe et fait les lectures du manomètre et du thermomètre de son manchon.

Pour faire les lectures du piézomètre, on avait disposé derrière la cuve un écran de papier fortement éclairé par une lampe ; de cette façon le ménisque et les divisions se détachent avec une telle netteté, qu'on peut faire la lecture avec une grande précision.

Il ne faudrait pas croire cependant que ces observations se passent sans difficulté ; le liquide comprimé ne prend pas immédiatement un état d'équilibre : le ménisque ne devient stationnaire qu'au bout d'un temps souvent assez long, ainsi que l'avait déjà observé M. Grassi. Pour l'éther ordinaire, et surtout pour l'éther chlorhydrique, il m'a fallu attendre souvent un quart d'heure. J'ai remarqué que l'état stationnaire est surtout long à atteindre, quand, partant des fortes pressions, on descend aux pressions inférieures. Cette circonstance est certainement la plus grande difficulté des expériences ; il est souvent assez difficile de maintenir longtemps la température très-constante.

Cependant l'expérience m'a montré qu'on arrive à des résultats bien concordants, en combinant chaque lecture avec deux autres, faites avant et après, à des intervalles de temps à peu près égaux, lors même que la température n'est pas absolument stationnaire, pourvu qu'elle varie toujours dans le même sens et fort lentement, par exemple de $\frac{1}{10}$ de degré en vingt minutes.

Tous les résultats que je donne sont pour chaque série la moyenne de quatre à cinq lectures croisées, comme il vient d'être dit ; j'ai à peine besoin d'ajouter qu'à chaque observation il a été tenu compte, dans l'estimation de la pression, de la différence des niveaux du mercure dans le manomètre et dans le piézomètre, différence d'autant plus facile à estimer que les deux tiges sont graduées en millimètres.

Le manomètre et les deux piézomètres qui m'ont servi ont été jaugés au mercure par les moyens ordinaires : le jaugeage adopté pour chaque pièce est la moyenne de quatre jaugeages concordants ; j'ai ensuite dressé les tableaux de jaugeage au moyen de grandes courbes de plus de $1^{m},50$ de développement.

Les piézomètres et le manomètre ont été construits et divisés en millimètres par M. Alvergniat ; les principales parties métalliques de l'appareil, et en particulier la pompe à mercure, sortent des ateliers de M. Golaz.

Les résultats obtenus en suivant la méthode que je viens d'exposer ne sont que des compressibilités apparentes, puisque la pression s'exerce seulement à l'intérieur du piézomètre ; pour faire la correction de la variation de l'enveloppe, je ne pouvais opérer ainsi qu'on l'a fait jusqu'ici ; le procédé employé par MM. Jamin, Amaury et Descamps, par exemple, était complétement impraticable dans les conditions de température où je voulais me placer : il eût exigé, du reste, une complication considérable dans la construction d'un appareil déjà très-fragile et d'un maniement assez difficile. Voici le procédé que j'ai adopté :

J'ai d'abord opéré avec de l'eau distillée bouillie, j'ai déterminé son coefficient de compressibilité apparent dans chaque piézomètre ; puis, comparant ce coefficient avec celui résultant des déterminations antérieures, j'ai pu calculer la variation de volume du piézomètre et faire la correction.

Deux séries d'expériences sur l'eau bouillie ayant été faites avant et après l'étude des autres liquides et m'ayant conduit au même résultat, j'en ai conclu que, pendant la suite de mes expériences, ce piézomètre n'avait pas subi de déformation permanente sensible.

Le coefficient de compressibilité de l'eau n'a été déterminé que jusqu'à 53 degrés (Grassi) ; mais comme, d'après

les recherches de M. Grassi, la compressibilité du verre varie très-peu avec la température, comme d'un autre côté la correction à faire devient, quand la température s'élève, une fraction de plus en plus petite de la compressibilité du liquide, j'ai adopté, à 100 degrés, la même correction qu'à la température ordinaire. Du reste, les piézomètres qui m'ont servi étant plus épais que ceux qu'on a généralement employés, la variation de leur volume et, par conséquent, la correction à faire ont toujours été assez petites.

L'un des piézomètres (piézomètre B) contenait 121 grammes de mercure (le réservoir seul) à 11 degrés. Ce poids correspondant à une division, déduit des courbes de jaugeage, a varié de $0^{gr},021144$ à $0^{gr},021504$.

La variation de volume pour une pression de 1 atmosphère était de 0,051 de division. Pour l'éther chlorhydrique, par exemple, la correction à 100 degrés atteignait 1,5 de division, alors que le nombre de divisions parcourues dépassait 80.

L'autre piézomètre (piézomètre A) était beaucoup moins sensible; son réservoir jaugeait 52 grammes de mercure à 10 degrés : la valeur moyenne des divisions de la tige a varié de $0^{gr},04877$ à $0^{gr},04822$. La correction par atmosphère était 0,00997 de division (j'ai adopté 0,01). Le nombre de divisions parcourues n'a pas dépassé 16 et la correction 0,3 de division.

Quoique l'appareil ait été construit surtout en vue d'opérer aux températures élevées, condition qui m'a forcé à réduire de beaucoup la sensibilité des piézomètres, cependant les résultats qu'il m'a fournis à la température ordinaire ont été assez concordants, surtout avec le piézomètre B et les liquides très-compressibles, pour que je puisse les considérer comme suffisamment exacts.

J'indiquerai d'ailleurs scrupuleusement ceux sur lesquels je puis avoir quelques doutes.

DEUXIÈME PARTIE.

RÉSULTATS.

Éther chlorhydrique.

J'ai préparé une quantité considérable de ce corps, afin de l'obtenir très-pur. J'ai recueilli plus de $\frac{1}{2}$ litre de produit brut. Ce produit, après deux digestions et deux rectifications sur du chlorure de calcium, a été soumis à des distillations fractionnées, qui me portent à croire que le point d'ébullition généralement indiqué pour ce corps est un peu trop élevé.

Je considère comme le produit le plus pur celui qui passe entre 12°,5 et 13 degrés.

J'ai recueilli quatre matras de ce produit qui ont été immédiatement scellés à la lampe.

L'étude de ce corps offre un intérêt tout particulier à cause de sa grande volatilité et aussi à cause de l'étude qui a été faite de sa dilatation par Drion.

J'ai fait sur ce corps un grand nombre de séries d'expériences ; voici les résultats :

Température.	Limites de pressions en atmosphères.	Coefficients moyens entre ces limites.
	Piézomètre A.	
11°,0	8,48-34,24	0,000138
14,5	8,46-25,99	0,000148
15,2	8,70-37,22	0,000153
61,5	12,65-34,36	0,000256
62,0	12,66-32,84	0,000255
80,1	12,72-19,48	0,000360
»	19,48-34,42	0,000351
99,0	12,79-19,63	0,000510
»	12,77-34,47	0,000495
99,2	12,64-19,37	0,000504

Température.	Limites de pressions en atmosphères.	Coefficients moyens entre ces limites.
»	12,64–31,84	0,000495
99°,5	14,22–19,01	0,000513
»	14,22–25,90	0,000507
»	14,22–31,00	0,000495
»	14,22–37,10	0,000487

Piézomètre B.

12,8	8,53–13,90	0,000156
»	8,53–19,47	0,000155
»	8,53–25,40	0,000154
»	8,53–30,56	0,000153
»	8,53–36,45	0,000151.

Éther bromhydrique.

Ce corps a été préparé suivant le procédé ordinaire, il a subi deux digestions et deux rectifications sur le chlorure de calcium; j'ai recueilli un liquide passant à la distillation entre 38 et 39 degrés.

Piézomètre A.

Température.	Pressions.	Coefficient.
99°,3	8,50–17,53	0,000296
»	8,50–31,46	0,000294.

Éther ordinaire.

J'ai rectifié deux fois sur du chlorure de calcium, après digestion, l'éther anhydre du commerce.

Après deux autres rectifications sur du sodium, j'ai obtenu $\frac{1}{4}$ de litre de liquide passant à la distillation entre 34°,5 et 34°,9 et blanchissant de suite la peau.

Température.	Pressions.	Coefficient.
	Piézomètre A.	
25°,4	8,46-34,22	0,000190
63,0	8,57-22,29	0,000300
»	8,57-34,33	0,000293
78.5	8,63-22,34	0,000367
»	8,63-34,38	0,000363
	Piézomètre B.	
	Moyennes de deux séries concordantes.	
13,5	8,53-13,90	0,000170
»	8,53-19,47	0,000170
»	8,53-25,40	0,000169
»	8,53-30,56	0,000168
»	8,53-36,45	0,000166
	Moyennes de deux autres séries très-concordantes.	
13,3	Mêmes limites sensiblement.	0,000168
»		0,000168
»		0,000168
»		0,000166
»		0,000165
13.7	4,88- 7,67	0,000167
»	4,88-10,66	0,000168
»	4,88-13,90	0,000168
»	4,88-16,74	0,000167
»	4,88-19,78	0,000166
99°	8,60-13,50	0,000555
»	8,60-19,40	0,000550
»	8,60-25,35	0,000539
»	8,60-30,56	0,000528
»	8,60-36,50	0,000523

Pour l'avaut-dernière séric, afin que le manomètre

pût indiquer les pressions depuis 4 atmosphères, on avait fermé la pointe, après avoir retiré du réservoir 162 grammes de mercure.

Éthers méthylacétique et éthylacétique.

Préparation ordinaire, deux digestions et deux rectifications sur le chlorure de calcium : le premier produit bouillait à 72 degrés, le second à 58.

Piézomètre A.

Température.	Pressions.	Coefficient.
	Éther méthylacétique.	
14°,3	8,10–37,53	0,000968
99,7	8,35–37,04	0,000250
	Éther éthylacétique.	
13,3	8,12–37,45	0,000104
99,6	8,13–37,15	0,000250

Alcools ordinaire, méthylique et amylique.

Alcool méthylique. — En suivant les précautions indiquées dans les Traités de Chimie, j'ai obtenu, après trois digestions de vingt-quatre heures et trois rectifications sur la chaux vive, un produit passant complétement à la distillation entre 60 et 63 degrés. Il n'avait plus d'odeur désagréable, ne troublait plus l'eau, mais donnait encore avec l'acide sulfurique une légère teinte rose.

Alcool ordinaire. — J'ai trouvé dans le commerce de l'alcool absolu qui m'a paru suffisamment pur ; cependant, comme la température s'élevait un peu vers la fin de sa distillation, j'ai lieu de croire que ce produit contenait encore quelques traces d'eau.

Alcool amylique. — J'ai suivi le procédé ordinaire de purification du produit commercial, celui que j'ai pu me procurer étant très-impur; j'ai eu beaucoup de peine à retirer d'un litre une petite quantité d'alcool passant complétement à la distillation entre 130 et 136 degrés.

Piézomètre A.

Température.	Pressions.	Coefficient.
	Alcool méthylique.	
14°,7	8,50-37,12	0,000104
100	8,68-37,32	0,000221
	Alcool ordinaire.	
14	Mêmes limites	0,000101
99,4	sensiblement.	0,000202
	Alcool amylique.	
13,8	id.	0,000882
99		0,000154

Carbures d'hydrogène.

J'ai retiré de l'essence de pétrole par distillations fractionnées :

1° Un produit passant complétement à la distillation entre 30 et 35 degrés qui doit être essentiellement composé d'hydrure d'amylène;

2° Un produit passant complétement entre 66 et 72 degrés, composé essentiellement d'hydrure d'hexylène;

3° Un produit passant entre 90 et 94 degrés, essentiellement composé d'hydrure d'heptylène.

Benzine. — J'ai rectifié la benzine cristallisable du commerce; le produit que j'ai employé passait à la distillation entre 80° et 81°,5.

Piézomètre A.

Température.	Pressions.	Coefficient.
	Hydrure d'amylène.	
13°,1	8,74-25,91	0,000179
»	8,74-37,01	0,000172
99,4	8,81-13,31	0,000540
»	8,81-37,30	0,000529
	Hydrure d'hexylène.	
13,1	8,82-37,42	0,000143
99	8,50-37,54	0,000356
	Hydrure d'heptylène.	
13,8	8,04-37,51	0,000122
99,5	8,47-37,21	0,000270
	Benzine.	
16	8,12-37,20	0,000090 (approximatif)
99,3	8,15-37,25	0,000187.

Chloroforme. — La purification du produit commercial m'a fourni un liquide bouillant régulièrement à 60 degrés.

J'ai fait une seule série d'expériences à 100 degrés avec le piézomètre A. J'ai obtenu :

Entre 8 et 9 atmosphères	0,000211
Entre 19 et 34 atmosphères....	0,000206

Sulfure de carbone. — La purification du produit ordinaire m'a fourni un liquide bouillant régulièrement à 45°,5.

J'ai fait seulement deux séries avec le piézomètre A.

L'une, à 15°,6, m'a donné :

Entre 8 et 35 atmosphères.. 0,0000872 (approximatif)

L'autre, à 100 degrés :

Entre 8 et 35 atmosphères............ 0,000174.

Acétone. — J'ai préparé ce corps par la distillation de l'acétate de chaux, en suivant les précautions indiquées dans les Traités de Chimie. Le liquide obtenu bouillait très-régulièrement à 56 degrés.

Température.	Pressions.	Coefficient.
	Piézomètre A.	
14°	8,48–34,24	0,000109
99	8,69–22,41	0,000286
»	22,41–34,45	0,000279
	Piézomètre B.	
14,2	8,90–36,51	0,000112
99,5	8,92–20,15	0,000283
»	8,94–36,47	0,000276

TROISIÈME PARTIE.

EXAMEN ET DISCUSSION DES RÉSULTATS. — VÉRIFICATION DES FORMULES DÉDUITES DE LA THÉORIE.

Dans sa théorie des actions moléculaires, Dupré établit (*Théorie mécanique de la chaleur*, p. 147) la formule suivante :

$$A = 10333(274 + t)\frac{\alpha}{\beta},$$

dans laquelle t est la température d'un corps solide ou liquide, α son coefficient de dilatation sous pression constante, et β son coefficient de compressibilité.

A est l'attraction au contact. Il montre facilement qu'on a $A = a\Delta^2$, Δ étant la densité du corps et a une constante spécifique pour chaque corps, ne dépendant que de sa molécule, c'est-à-dire de la nature chimique de celle-ci.

On suppose du reste, pour établir cette relation, que le travail interne dépend du volume seul.

La relation précédente peut s'écrire, en remplaçant $(t+274^\circ)$ par la température T,

$$\frac{T\alpha}{a\beta\Delta^2} = K,$$

K étant une constante. Or

$$\text{(1)} \qquad \frac{T\alpha}{a\beta\Delta^2} = \frac{T'\alpha'}{a'\beta'\Delta'^2}.$$

Si, dans cette relation, on fait $a = a'$, c'est-à-dire si on l'applique à l'étude d'un même corps, considéré sous diverses pressions et à diverses températures, la relation

$$\frac{T\alpha}{\beta\Delta^2} = \frac{T'\alpha'}{\beta'\Delta'^2},$$

ou

$$\text{(2)} \qquad \beta' = \frac{T'}{T} \times \frac{\alpha'}{\alpha} \times \left(\frac{\Delta}{\Delta'}\right)^2 \times \beta$$

nous permettra de calculer le coefficient de compressibilité d'un corps sous une pression et à une température quelconques, si l'on connaît le coefficient du même corps sous une autre pression et à une autre température, et le coefficient de dilatation ainsi que la densité dans les deux cas.

Faisons d'abord varier seulement la température et prenons de suite un exemple pour lequel on possède toutes les données expérimentales nécessaires, l'éther éthylchlorhydrique.

Drion ayant déterminé le coefficient de dilatation de ce corps jusqu'à 130 degrés, il sera facile d'obtenir sa densité à toutes les températures comprises entre celle-ci et celle à partir de laquelle M. Isidore Pierre a étudié le même corps, soit entre — 31 et 130 degrés.

Nous avons ainsi tout ce qu'il faut pour calculer le coefficient de compressibilité de ce corps à toutes les tempéra-

tures comprises entre ces limites, au moyen de son coefficient, à 11 degrés par exemple, tiré des tableaux qui précèdent.

Voici les résultats comparés du calcul avec ceux fournis par l'observation directe :

Éther chlorhydrique.

	Coefficients calculés.	Coefficients observés.
A 11°.....	»	0,000138
30°.....	0,000170	0,000165 (¹)
60°.....	0,000254	0,000259
80°.....	0,000353	0,000360
100°.....	0,000508	0,000505

Ces nombres se rapportent à des limites de pressions comparables (entre 12 et 19 atmosphères), sauf le premier (0,000138), ce qui importe peu ici, car à cette température le coefficient de l'éther chlorhydrique varie peu avec la pression, puisqu'à 12°,8 il varie seulement de 0,000156 à 0,000151 entre 8 et 36 atmosphères.

Dans ces calculs, j'ai fait subir aux coefficients de Drion les corrections nécessaires pour tenir compte de l'augmentation de pression avec la température dans ses appareils, correction qui n'a pu être faite jusqu'ici faute de données expérimentales.

La comparaison des résultats calculés et observés laisse, comme on le voit, bien peu à désirer; il faut se rappeler du reste que les coefficients de Drion devraient encore être corrigés de la variation de volume de l'enveloppe; cette correction est maintenant impossible.

Pour l'éther ordinaire, le coefficient de dilatation n'a été déterminé que jusqu'à 38 degrés (M. Is. PIERRE); à cette

(¹) *Déduit* graphiquement.

température, une vérification analogue à celle qui vient d'être faite m'a donné un résultat très-satisfaisant.

Quant aux autres liquides, que j'ai étudiés à la température ordinaire et à 100 degrés, toute vérification est impossible, faute de données relatives à leur dilatation.

Mais, s'il est facile de calculer théoriquement, ainsi qu'on vient de le faire, le rapport des coefficients d'un même corps à des températures différentes, il n'en est plus de même si l'on cherche à comparer avec la même relation (1) les coefficients de corps différents. Dans ce cas, en effet, les valeurs de a, n'étant plus égales, restent dans la formule; il faut donc, pour obtenir le rapport $\frac{\beta'}{\beta}$, avoir des valeurs de a obtenues pour différents corps, autrement qu'au moyen des coefficients eux-mêmes.

Or Dupré a calculé ces valeurs pour un grand nombre de corps au moyen des chaleurs latentes de vaporisation, ou en remplaçant dans la formule à laquelle il arrive les chaleurs latentes par leur expression en fonction des tensions de vapeur au moyen de la formule de Clapeyron.

Ces valeurs étant calculées, appliquons la formule (1) sous la forme

$$\frac{\beta'}{\beta} = \frac{\alpha'}{\alpha} \times \left(\frac{\Delta}{\Delta'}\right)^2 \times \frac{a}{a'},$$

c'est-à-dire en supposant la température constante et les limites de pression comparables.

Pour quelques corps, par exemple l'éther et le sulfure de carbone, on arrive à une valeur de $\frac{\beta'}{\beta}$ assez rapprochée du rapport des résultats directement observés; mais, pour d'autres, l'alcool ordinaire comparé à l'éther, par exemple, il y a un désaccord complet.

Dans ce cas, en effet, le calcul conduit à

$$\frac{\beta'}{\beta} = 3,64,$$

tandis que l'expérience donne

$$\text{A } 13^{\circ},5\ldots\ldots \quad \frac{\beta'}{\beta} = 1,53 \quad (\text{Grassi}),$$

$$14^{\circ}\ldots\ldots\ldots \quad \frac{\beta'}{\beta} = 1,40 \quad (\text{Amaury et Descamps}),$$

$$15^{\circ}\ldots\ldots\ldots \quad \frac{\beta'}{\beta} = 1,64 \quad (\text{Amagat}).$$

Quoique ces nombres ne correspondent pas exactement aux mêmes limites de pression, ils montrent clairement que le calcul conduit à des résultats inadmissibles, tout compte fait des erreurs possibles d'expérimentation.

Il est bien évident qu'après la vérification qui a été faite plus haut de la formule (1), quand on l'applique au même corps, en en faisant disparaître a, on ne saurait attribuer le désaccord dont il s'agit qu'au calcul des quantités de a et a'.

Or, pour établir la formule qui conduit à ces valeurs, on suppose que, lorsqu'un liquide se vaporise, le travail relatif au changement que peut subir la molécule dans sa constitution est insignifiant à côté de celui qui correspond au changement physique proprement dit.

Il paraît donc résulter de là que, dans le phénomène de la vaporisation, la molécule peut être le siége d'un travail considérable : elle peut, par conséquent, différer dans son groupement suivant que le corps est à l'état liquide ou à l'état gazeux; d'où il suit que les lois relatives à la molécule elle-même, comme, par exemple, la loi de Dulong et Petit, peuvent différer suivant l'état du corps, non-seulement à cause de l'action réciproque des molécules, mais encore à cause de la molécule considérée isolément.

Dans tous les cas, la formule (1) paraissant pouvoir être appliquée avec confiance quand il s'agit d'un même corps, a étant éliminé, je vais en faire usage pour chercher com-

ment doit varier la compressibilité d'un liquide avec la pression.

Au point de vue expérimental, il règne le désaccord le plus complet entre les résultats des divers expérimentateurs.

D'après Colladon et Sturm, le coefficient de compressibilité de l'éther va en diminuant quand la pression augmente; d'après M. Grassi, au contraire, le coefficient augmente sensiblement avec la pression; ainsi le coefficient de l'éther à zéro déduit d'une compression de $3^{atm},4$ serait 0,000111, tandis qu'il serait 0,000132 pour une compression de $7^{atm},18$. Avec une augmentation aussi rapide, on pourrait s'attendre à trouver un coefficient considérable sous des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères. Or, d'après M. Cailletet, ce coefficient serait seulement de 0,00014 quand on le déduit d'une compression de 630 atmosphères à 10 degrés. Or, à cette température, il doit être plus grand qu'à zéro, même sans augmentation de pression, puisque, d'après M. Grassi lui-même, il est de 0,000150 à 13 degrés pour 8 atmosphères de compression; il est vrai que les résultats de M. Cailletet ne sont pas corrigés de la variation de volume du piézomètre, et sont, par conséquent, un peu trop faibles.

D'un autre côté, d'après MM. Amaury et Descamps, le coefficient de l'éther est parfaitement constant jusqu'à 10 atmosphères.

Si maintenant on jette un coup d'œil sur les tableaux qui résument mes expériences, on reconnaîtra que, dans tous les cas où j'ai fait varier la pression dans des limites étendues, à quelque température que ce soit et sans exception, le coefficient a toujours été en diminuant, la pression augmentant. Comme, dans toutes mes expériences, la limite inférieure des pressions était restée comprise entre 8 et 9 atmosphères, j'ai fait de nouvelles séries avec l'éther or-

dinaire, en disposant mon manomètre pour opérer depuis 4 atmosphères, et j'ai obtenu les résultats suivants, moyennes de deux séries bien concordantes (entre 13 et 14 degrés) :

Pressions.	Coefficients.
4,88-760	0,010167
» 10,66	0,000168
» 13,90	0,000168
» 16,74	0,000167
» 19,80	0,000166

Ce résultat confirme sensiblement celui de MM. Amaury et Descamps, qui se sont arrêtés à 10 atmosphères; mais, pour des pressions plus fortes, la décroissance du coefficient commence à se dessiner nettement; à 100 degrés, les résultats sont encore plus nets; il en est de même pour l'éther chlorhydrique.

La décroissance est encore plus sensible si, au lieu de calculer les coefficients moyens, en partant toujours de la limite inférieure des pressions, on les calcule entre les limites successives.

On obtient ainsi, pour l'éther à 100 degrés :

Pressions.	Coefficients.
8,50-13,90	0,000560
13,90-19,55	0,000554
19,55-25,60	0,000525
25,60-30,55	0,000489
30,55-36,65	0,000474

et, pour le même corps à 13°,7 :

Pressions.	Coefficients.
8,53-13,70	0,000168
13,70-19,47	0,000169
19,47-25,40	0,000169
25,40-30,56	0,000162
30,56-36,45	0,000152

Comme Colladon et Sturm avaient déjà obtenu avec l'éther ordinaire une décroissance analogue du coefficient de compressibilité, et comme ces physiciens avaient également fait usage d'un manomètre à air comprimé, j'ai d'abord craint que ce résultat ne provînt du procédé employé dans la mesure des pressions. Quoique la loi de Mariotte soit suffisamment exacte pour l'air jusqu'aux limites supérieures de mes expériences, on pourrait craindre que des effets dus à la condensation du gaz sur le verre n'acquièrent une importance sensible dans des tubes de petit diamètre. Cependant, comme la décroissance est assez inégale suivant la température ou le corps étudié, cette cause d'erreur, en supposant qu'elle existe à un degré sensible, ne paraît guère pouvoir expliquer l'ensemble des résultats.

Il serait certainement intéressant de comparer à un manomètre à air libre, ou à un manomètre à air comprimé de large section, divers manomètres du même genre, de sections de plus en plus petites jusqu'aux plus petits diamètres : c'est, du reste, ce que je me propose de faire. Pour le moment, j'essayerai de résoudre la question théoriquement.

Revenons à la relation (1), et appliquons-la à l'étude d'un même corps dans le cas où, la température restant constante, on fait seulement varier les limites des pressions; elle se réduit alors à

$$(3) \qquad \frac{\beta'}{\beta} = \frac{\alpha'}{\alpha}\left(\frac{\Delta}{\Delta'}\right)^2.$$

Supposons que β' se rapporte à la limite supérieure des pressions; on a alors évidemment

$$\left(\frac{\Delta}{\Delta'}\right)^2 < 1.$$

Cherchons maintenant le signe du facteur $\frac{\alpha'}{\alpha}$. La science

ne possède aucune donnée expérimentale directe relative à la variation du coefficient de dilatation des liquides avec la pression, permettant de calculer la valeur de $\frac{\alpha'}{\alpha}$, ni même de savoir s'il est plus petit ou plus grand que l'unité; mais la question peut être résolue ainsi qu'il suit.

Soient V le volume d'un liquide à la température t° sous la pression p, V' son volume à t'° sous la même pression, et α le coefficient moyen de dilatation entre t° et t'°.

On a

$$\alpha = \frac{V' - V}{V(t' - t)}.$$

Comprimons maintenant le liquide d'un nombre d'atmosphères P, et soient V_1 le volume sous cette pression à t°, V'_1 le volume sous la même pression à t'°, et α' le coefficient de dilatation moyen sous la pression $P + p$. On a

$$\alpha' = \frac{V'_1 - V_1}{V_1(t' - t)};$$

par conséquent

$$\alpha - \alpha' = \frac{V' - V}{V(t' - t)} - \frac{V'_1 - V_1}{V_1(t' - t)},$$

d'où

$$\alpha - \alpha' = \frac{1}{VV_1(t' - t)}(V_1 V' - VV'_1).$$

Soient maintenant ρ et ρ' les coefficients moyens de compressibilité à t° et à t'° entre les limites de pression p et $p + P$.

On a

$$V_1 = V(1 - P\rho) \quad \text{et} \quad V'_1 = V'(1 - P\rho').$$

Substituons ces valeurs dans la relation ci-dessus, il vient

$$(4) \qquad \alpha - \alpha' = \frac{V'}{V_1} \times \frac{P}{(t' - t)} \times (\rho' - \rho).$$

Or, sans contestation possible,

$$\rho' > \rho;$$

donc

$$\alpha - \alpha' > 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\alpha}{\alpha'} < 1;$$

donc enfin

$$\beta' < \beta.$$

Le coefficient de compressibilité diminue donc quand sa pression moyenne augmente, pour tous les liquides chez lesquels il augmente avec la température, c'est-à-dire tous les liquides étudiés, sauf l'eau.

Il peut même en être ainsi sans que cette condition soit remplie, car, puisque $\left(\frac{\Delta}{\Delta'}\right) < 1$, on peut avoir

$$\frac{\alpha'}{\alpha}\left(\frac{\Delta}{\Delta'}\right)^2 < 1,$$

sans que $\frac{\alpha'}{\alpha} < 1$.

La relation (4), qui peut se mettre sous la forme

$$\alpha - \alpha' = \frac{1 + \alpha\theta}{1 - \beta P} \times \frac{P}{\theta}(\beta' - \beta),$$

exprime les lois qui lient la variation du coefficient de dilatation à celles du coefficient de compressibilité dans les conditions où nous nous sommes placés.

On voit par ce qui précède tout l'intérêt qu'il y aurait à faire une étude expérimentale de la dilatation des liquides sous des pressions très-variées; j'ai l'intention d'entreprendre prochainement cette étude avec l'appareil même qui m'a servi dans ce travail : cet appareil, comme il est facile de s'en rendre compte, peut se prêter parfaitement à ce genre de recherches.

Le même appareil permet encore de déterminer assez approximativement la tension maximum des vapeurs. En

effet, si, comme j'en ai fait l'essai avec l'éther chlorhydrique à 100 degrés, on diminue progressivement la pression, il arrive un moment où des bulles de vapeurs se forment dans le piézomètre; à ce moment, la tension est en général de beaucoup inférieure à la tension maximum, ce qu'il était facile de prévoir; mais, si l'on augmente alors progressivement la pression, on voit les bulles diminuer de volume et bientôt disparaître : à ce moment, le manomètre indique la tension maximum.

J'ai trouvé ainsi, pour l'éther chlorhydrique à 100 degrés, $11^{atm},72$. La valeur déduite des travaux de M. Regnault est $11^{atm},47$.

Dans une expérience installée pour étudier la compressibilité de l'acide sulfureux liquide à 100 degrés, expérience interrompue par une fuite arrivée à l'appareil, la tension maximum m'a paru se rapprocher de 25 atmosphères; je reprendrai, du reste, l'étude de ce corps.

Je dirai seulement quelques mots relativement à l'influence de l'air en dissolution sur la compressibilité des liquides.

D'après Colladon et Sturm, l'eau non privée d'air se comprime moins que l'eau bouillie; ce résultat est assez surprenant. Si l'on considère que la solution d'ammoniaque, qui contient une quantité énorme de gaz, a un coefficient de compressibilité qui diffère assez peu de celui de l'eau, on s'explique difficilement que la petite quantité d'air que l'eau peut dissoudre ait une influence bien sensible.

Comme j'ai eu quelques difficultés à faire bouillir dans mes piézomètres quelques liquides, notamment l'alcool amylique et l'alcool méthylique, j'ai craint que de petites quantités d'air restant puissent troubler mes résultats, et cela m'a conduit à examiner, avec quelques liquides qu'on peut faire bouillir plus facilement, si cette cause d'erreur est vraiment notable.

J'ai fait deux séries d'expériences avec l'alcool ordinaire simplement introduit dans le piézomètre, et deux autres avec le même corps ayant bouilli pendant quelques minutes dans le piézomètre : j'ai trouvé le même résultat, tant à la température ordinaire qu'à 100 degrés.

En supposant même que l'alcool n'ait pas été complétement purgé d'air, la plus grande partie en avait certainement été chassée ; l'influence de ce gaz, si elle était considérable, aurait dû se montrer très-sensiblement.

J'ai obtenu le même résultat avec l'éther ordinaire et avec l'acétone. Quoi qu'il en soit, la précaution de faire bouillir les liquides est toujours bonne à prendre, quand cela ne serait que pour chasser les bulles d'air adhérentes aux parois. A défaut de relations suffisamment précises et permettant de déduire la compressibilité des liquides de leurs autres propriétés physiques ou de leur constitution chimique, je me bornerai à quelques remarques déduites de l'ensemble des résultats.

On remarquera d'abord que la compressibilité des liquides est loin de dépendre, autant qu'on aurait pu le croire, de leur volatilité. Ainsi l'éther ordinaire et l'hydrure d'amylène sont plus compressibles à la température ordinaire, et à 100 degrés, que l'éther chlorhydrique. La présence du soufre, du chlore, du brome et vraisemblablement aussi de l'iode tend à diminuer la compressibilité, ce qui s'explique suffisamment par l'augmentation correspondante de leur densité.

Si l'on considère des corps formant les termes successifs de séries régulières, alcools, éthers, carbures d'hydrogène, on remarquera d'abord que, pour les alcools, la compressibilité décroît à partir du premier terme de la série, l'alcool méthylique, ou que tout au moins ce résultat est bien tranché à 100 degrés; à 14 degrés, les alcools ordinaire et méthylique ont sensiblement la même compressibilité; à zéro, l'alcool ordinaire serait peut-être plus compressible

que l'alcool méthylique. Le sens de la différence à 100 degrés indique donc qu'entre zéro et 100 degrés l'alcool ordinaire doit moins se dilater que l'alcool méthylique; c'est, en effet, ce que M. Is. Pierre a trouvé dans des limites de température un peu moins étendues.

Entre l'alcool ordinaire et l'alcool amylique, la différence est bien tranchée, tant à 100 degrés qu'à la température ordinaire; ce dernier est beaucoup moins compressible.

L'éther éthylacétique est plus compressible à la température de 14 degrés que l'éther méthylacétique : c'est l'ordre inverse des densités qui décroissent quand on descend dans la série. A 100 degrés, j'ai trouvé pour ces deux corps exactement ce même résultat, ce qui indique une dilatabilité plus grande de l'éther méthylacétique; à 14 degrés, l'éther amylacétique serait vraisemblablement plus compressible que les deux autres.

Si maintenant nous considérons les résultats relatifs aux carbures d'hydrogène, nous verrons l'ordre des phénomènes se régulariser pour ainsi dire. La compressibilité décroît régulièrement tant à la température ordinaire qu'à 100 degrés, quand on descend dans la série; si l'on compare la benzine et l'hydrure d'amylène, qui ont le même nombre d'équivalents de carbone, on verra que l'excès du charbon sur l'hydrogène correspond à une diminution considérable de la compressibilité.

Enfin, si l'on considère d'une part que l'hydrure d'amylène est aussi compressible que l'éther ordinaire et l'éther éthylchlorhydrique, et, d'autre part, la régularité et la rapidité avec lesquelles varie la compressibilité des termes de cette série, on en conclura que les premiers termes de la famille des hydrures sont probablement les corps qui, à l'état liquide, sont doués de la plus grande compressibilité.

Dans toutes les expériences décrites dans ce travail et

qui exigent l'attention continuelle de deux observateurs, j'ai été secondé avec autant de persévérance que d'habileté par mon préparateur, M. Perret, que je remercie ici.

FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES ACIDES PYROTARTRIQUES;

PAR MM. E. BOURGOIN ET E. REBOUL.

Ces faits comprennent :

1° L'électrolyse de l'acide pyrotartrique ordinaire;

2° L'électrolyse de l'acide normal, suivie de quelques essais pour obtenir le triméthylène;

3° La transformation de l'acide normal en acide dibromosuccinique.

I.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE PYROTARTRIQUE ORDINAIRE.

I. L'acide pyrotartrique, retiré de l'acide tartrique, présente une grande stabilité vis-à-vis du courant. Une solution concentrée, presque saturée à froid, ne donne qu'un très-faible dégagement de gaz, même en rapprochant les électrodes à une petite distance et en se servant de compartiments en verre qui communiquent largement entre eux.

Au pôle négatif, on obtient de l'hydrogène, et au pôle positif de l'oxygène ne contenant que quelques centièmes d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. L'acide se concentre régulièrement dans le compartiment positif, et, du jour au lendemain, il se dépose sur la lame de platine correspondante de petits cristaux d'acide pyrotartrique. Ce dernier se comporte donc ici à la manière d'un acide minéral, à cela près qu'une très-petite quantité est détruite

par l'oxygène avec formation d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, l'action fondamentale du courant restant prépondérante :

$$C^5H^8O^4 = \underbrace{[C^5H^6O^3 + O]}_{\text{Pôle positif.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Pôle négatif.}}$$

Au pôle positif,

$$[C^5H^6O^3 + O] + H^2O = C^5H^8O^4 + O.$$

II. Une solution neutre et concentrée de pyrotartrate de potassium s'électrolyse assez facilement. Le compartiment positif ne tarde pas à se remplir de cristaux durs, grenus, à réaction acide. Ces cristaux, qu'il suffit d'égoutter pour les obtenir à l'état de pureté parfaite, ne sont pas constitués par de l'acide pyrotartrique, mais bien par du pyrotartrate acide de potassium, sel anhydre et comparable à la crème de tartre, comme le prouvent les déterminations suivantes :

1° 0,303 ont donné :

Sulfate de potasse.......	0,155
Théorie pour $C^5H^6K^2O^4$..	0,155

2° 1,002 (SH^2O^4) étant saturé par 852 divisions d'eau de baryte, 0,143 de matière ont exigé 35 divisions d'eau de baryte; d'où l'on déduit pour l'équivalent

$$\frac{852 \times 49 \times 0,143}{1,002 \times 35} = 170.$$

La théorie indique précisément 170.

Lorsque l'on prolonge l'action du courant, les cristaux disparaissent et le compartiment positif renferme de l'acide pyrotartrique libre que l'on peut extraire directement au moyen de l'éther.

III. Nous avons soumis à l'action de quatre éléments de

Bunsen, grand modèle, une solution alcaline et concentrée de pyrotartrate de potassium, faite dans les proportions suivantes :

$$4C^5H^6K^2O^4 + KOH.$$

Le dégagement est très-lent au début dans le compartiment positif, l'acide carbonique étant d'abord retenu par l'excès d'alcali. On recueille un mélange gazeux dont voici l'analyse :

Gaz positif	165	$CO^2 = 39$
Après l'action de la potasse	126	
» du pyrogallate	59,5	O = 66,5
» du chlorure de cuivre acide.	0,5	CO = 59

ce qui donne, en centièmes :

Acide carbonique	23,7
Oxyde de carbone	35,8
Oxygène	40,5

Le brome a été sans action sur le gaz privé d'acide carbonique et d'oxygène.

Après deux jours d'action, l'électrode positive s'est recouverte de cristaux de bipyrotartrate de potassium.

Tous ces résultats sont faciles à interpréter, d'après la théorie générale de l'électrolyse des acides organiques, établie autrefois par l'un de nous [1]. En effet, dans une solution alcaline, l'action fondamentale du courant, nous voulons dire la séparation du sel en deux parties, a toujours lieu comme dans les cas précédents; seulement, au pôle positif, on observe simultanément deux phénomènes distincts :

1° Fixation de l'eau sur les éléments de l'acide anhydre et régénération de l'acide pyrotartrique;

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 158; 1868.

2° Combustion par l'oxygène d'une petite quantité d'acide, d'après l'équation suivante :

$$[C^5H^6O^3 + O] + O^6 = 2CO^2 + 3CO + 3H^2O.$$

IV. Nous avons recommencé l'expérience avec des solutions concentrées de plus en plus alcalines, en vue d'obtenir le propylène qui devrait prendre naissance par une oxydation régulière :

$$[C^5H^6O^3 + O] = 2CO^2 + C^3H^6.$$

Il ne s'est dégagé au pôle positif qu'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Voici l'analyse du gaz obtenu en opérant sur une solution faite avec 2 molécules de sel pour 1 molécule de potasse caustique :

Gaz positif	155	$CO^2 = 41$
Après l'action de la potasse	114	
» du pyrogallate	24	$O = 90$
» du brome	24	$CO = 22,5$
» du chlorure de cuivre acide	1,5	

d'où l'on déduit :

Acide carbonique	26,7
Oxyde de carbone	14,7
Oxygène	58,6

Après trois jours, l'électrode positive s'est recouverte de cristaux de bipyrotartrate de potassium.

En résumé, l'acide pyrotartrique ordinaire est un acide très-stable qui s'électrolyse à la manière des acides minéraux. Il s'éloigne donc, sous ce rapport, de l'acide succinique ; il vient se placer à côté des acides phtalique et camphorique, par exemple, qui se comportent exactement de la même manière sous l'influence du courant électrique.

II.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE PYROTARTRIQUE NORMAL. RECHERCHE DU TRIMÉTHYLÈNE.

Le dédoublement en éthylène et en acide carbonique, qu'éprouve sous l'influence du courant l'acide succinique en solution alcaline, nous avait fait espérer que son véritable homologue supérieur fournirait, dans les mêmes conditions, de l'acide carbonique et du triméthylène. Il n'en est rien. L'étude attentive des produits que donne l'électrolyse de l'acide pyrotartrique normal montre en effet qu'à aucun moment une solution plus ou moins alcaline de pyrotartrate normal de potassium ne donne ni triméthylène, ni aucun carbure absorbable par le brome, comme le propylène ordinaire, l'allylène, l'éthylène ou l'acétylène. L'acide normal se comporte donc ici, d'une manière générale, comme l'acide ordinaire. Voici les faits :

I. 30 grammes de pyrotartrate normal de potassium, parfaitement neutre, dissous dans 45 grammes d'eau, ont été soumis à l'action de quatre éléments de Bunsen, grand modèle ; tandis que l'hydrogène se dégage en abondance dans le compartiment négatif, le dégagement gazeux est très-lent, presque nul au début, dans le compartiment positif, dont le liquide devient bientôt fortement acide. Voici l'analyse du gaz recueilli :

Gaz positif	90,5	$CO^2 = 32,5$
Après l'action de la potasse	58	
» du pyrogallate	5,5	$O = 52,5$
» du chlorure de cuivre acide.	2,5	$CO = 3$

ce qui donne en centièmes :

Acide carbonique	36,9
Oxygène	59,7
Oxyde de carbone	3,4

Le brome et le chlorure de cuivre ammoniacal (2 ou 3 gouttes) ont été sans action sur le gaz privé d'acide carbonique et d'oxygène, ce qui exclut la présence de toute trace de carbure non saturé.

Enfin il ne s'est pas déposé de cristaux sur l'électrode positive pendant toute la durée de l'expérience.

Nous avons recommencé l'expérience avec une solution concentrée et alcaline, faite dans les proportions suivantes :

$$5C^5H^6K^2O^4 + KOH$$

Comme précédemment, on n'obtient presque rien au début dans le compartiment positif, tout au plus 3 ou 4 centimètres cubes de gaz pendant les quinze premières heures. Le dégagement gazeux s'accélère ensuite peu à peu, puis se fait bientôt bulle à bulle. Ce gaz a donné à l'analyse les résultats suivants :

Gaz positif.	119,5	$CO^2 = 64,5$
Après l'action de la potasse	55	
» du pyrogallate	29	O = 26
» du brome	29	CO = 24,5
» du chlorure de cuivre acide.	4,5	

L'électrolyse a été continuée pendant cinq jours, et chaque jour nous avons analysé le gaz positif. Débarrassé d'acide carbonique et d'oxygène, il n'a jamais donné trace de précipité jaune ou rouge par le chlorure de cuivre ammoniacal, ce qui indique l'absence de l'allylène et de l'acétylène; le brome n'a donné lieu à aucune absorption. Voici, pour abréger, le résultat de toutes nos analyses :

Gaz positif.	1 à 2 jours.	3 jours.	4 jours.	5 jours.
Acide carbonique	56,1	81,6	80,8	77,3
Oxygène	22,6	12,8	16,1	20,6
Oxyde de carbone	21,3	5,6	3,1	2,1

On n'obtient donc au pôle positif, à toutes les époques

de l'électrolyse, qu'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, ces deux derniers gaz étant produits par la combustion, au moyen du premier, d'une petite quantité d'acide organique, d'après l'équation suivante :

$$C^5H^8O^4 + O^{2m+n} = 4H^2O + mCO^2 + nCO, \quad m + n = 5.$$

A mesure que l'acidité augmente dans le compartiment positif, la combinaison non-seulement devient plus énergique, mais encore de plus en plus parfaite; n diminue graduellement, et à la limite on a

$$C^5H^8O^4 + O^{10} = 4H^2O + 5CO^2.$$

Nous avons précédemment démontré que, dans l'électrolyse de l'acide pyrotartrique ordinaire en solution neutre ou alcaline, il se dépose sur l'électrode positive des cristaux de bipyrotartrate de potassium. Rien de semblable n'a lieu avec l'acide normal. On peut cependant affirmer que la réaction marche dans le même sens ; car, à la fin de l'expérience, le compartiment positif renferme de l'acide pyrotartrique libre. En effet, si l'on épuise le liquide positif avec de l'éther, celui-ci abandonne à l'évaporation un acide qui fond à 97 degrés et qui possède d'ailleurs les caractères de l'acide normal.

L'extrême lenteur du dégagement gazeux au début de l'électrolyse nous avait fait penser que l'oxygène pourrait bien se porter d'abord sur l'acide organique pour le déshydrogéner,

$$C^5H^8O^4 + O = H^2O + C^5H^6O^4.$$

Contrairement à nos prévisions, il ne s'est pas formé de corps possédant la composition des dérivés pyrogénés de l'acide citrique.

En résumé, l'acide pyrotartrique normal, sous l'influence du courant, se comporte à la manière de l'acide

ordinaire, et ne donne au pôle positif aucun carbure d'hydrogène, saturé ou non.

II. Nous avons également tenté d'obtenir le triméthylène en enlevant le brome à son bromure au moyen du sodium.

Le bromure était introduit avec un excès de sodium dans des tubes en verre épais qu'on scellait à la lampe après y avoir fait le vide. La décomposition n'étant pas complète après sept à huit heures de chauffe à 160 degrés, nous avons porté la température à 200-205 degrés pendant le même laps de temps. Dans ces conditions, elle a paru terminée.

Le gaz formé, recueilli dans du brome, a fourni du bromure de propylène ordinaire et non du bromure normal; car, chauffé pendant trois heures en tubes clos avec un excès de potasse alcoolique concentrée, il a donné de l'allylène et propylène bromé. On sait, en effet, que le bromure de propylène ordinaire perd, dans ce cas, d'abord une molécule d'acide bromhydrique, pour donner du propylène bromé (¹), lequel, à son tour, par la potasse alcoolique, perd lentement à 100 degrés de l'acide bromhydrique, ce qui fournit de l'allylène, facile à caractériser par le protochlorure de cuivre ammoniacal.

Le bromure de triméthylène, au contraire, se dédouble en bromure d'allyle que la potasse alcoolique transforme rapidement en éther allyléthylique, sans allylène.

Il semble donc qu'au moment où il devrait prendre naissance, le triméthylène, s'il existe, éprouve ici une transformation et passe à l'état de propylène ordinaire; car il est difficile d'admettre que cette modification ait lieu par suite de la combinaison avec le brome.

(¹) Ce bromure bromé, comme l'un de nous l'a démontré, est un mélange de deux propylènes bromés isomériques, que l'on peut séparer et caractériser.

Nous avons enfin essayé de régénérer le triméthylène de son bromure au moyen de l'hydrogène naissant.

On sait que Linnemann a fait voir le premier que le bromure de propylène ordinaire en solution alcoolique, traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, fournit du propylène. La réaction est même si vive, à un moment donné, qu'il convient de refroidir le vase et de n'ajouter l'hydracide que par portions successives. Rien de pareil avec le bromure de propylène : en maintenant le mélange dans l'eau chaude, il ne se dégage que de l'hydrogène contenant, il est vrai, une très-petite quantité de propylène, comme il est facile de le constater en faisant barboter le gaz dans du brome et en enlevant ensuite ce dernier par la potasse. Il ne reste alors qu'une gouttelette de bromure, qui provient sans aucun doute, croyons-nous, d'une trace de bromure ordinaire contenue dans le bromure normal, impureté pour ainsi dire impossible à éviter.

C'est peut-être l'occasion de rappeler ici que MM. Friedel et Ladenburg, il y a une dizaine d'années, n'ont obtenu que du propylène ordinaire en traitant par le sodium le méthylchloracétol.

Les groupements théoriques

$$CH^2-CH^2-CH^2 \quad \text{et} \quad CH^3-C-CH^3$$

ne paraissent donc pas pouvoir exister à l'état de liberté.

III.

TRANSFORMATION DE L'ACIDE PYROTARTRIQUE NORMAL EN ACIDE DIBROMOSUCCINIQUE.

L'action du brome sur l'acide pyrotartrique normal, dans les proportions de 2 molécules du premier pour 1 du second, est assez complexe. Elle varie d'ailleurs avec la température à laquelle la réaction a lieu et aussi avec la quantité d'eau en présence de laquelle on opère.

Lorsque l'on chauffe, en vase clos à 145 degrés, 8gr,5 d'acide normal avec 21 grammes de brome et 10 centimètres cubes d'eau, le brome est complétement absorbé en moins de deux heures. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance, accompagné d'un mélange à volumes à peu près égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbône. A l'évaporation, le liquide aqueux s'est fortement coloré en rouge et il a été impossible d'en retirer aucun principe défini.

Cette expérience démontre que l'acide pyrotartrique est facilement attaqué par le brome et que sa stabilité, vis-à-vis du courant, est loin d'être aussi grande que celle de son homologue inférieur, l'acide succinique.

Si l'on recommence l'expérience en maintenant la température à 118-120 degrés, il faut environ neuf heures pour que le brome disparaisse. De l'acide bromhydrique et de l'acide carbonique prennent seulement naissance. Par le refroidissement, le contenu du tube, qui est incolore et transparent, laisse déposer spontanément une notable quantité de cristaux, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, ils ne fondent pas ; vers 200 degrés, ils se colorent légèrement ; au-dessus de cette température, ils se décomposent complétement et disparaissent presque sans résidu. En un mot, ils possèdent les propriétés de l'acide dibromosuccinique dont ils offrent aussi la composition, comme le démontrent les analyses suivantes :

1° 0,2445 de matière ont donné :

Eau	0,036
Acide carbonique	0,150

d'où l'on déduit :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	17,5	17,4
Hydrogène	1,6	1,4

2° 1,002 (SH^2O^4) étant saturé par 852 divisions d'eau de baryte, 0,305 de matière ont exigé 92 divisions d'eau de baryte; d'où l'on déduit pour le poids moléculaire

$$\frac{852 \times 98 \times 0,305}{1,002 \times 92} = 276,1.$$

Celui de l'acide dibromosuccinique est 276.

La formation de l'acide dibromosuccinique aux dépens de l'acide pyrotartrique normal est intéressante : elle montre qu'il existe entre ce dernier et l'acide succinique une relation très-étroite et vient confirmer l'opinion émise par l'un de nous, à savoir, que ces deux acides sont véritablement homologues ([1]). C'est une nouvelle preuve, et des plus directes, à ajouter à celles qui ont déjà été données : formation par le cyanure de triméthylène, points d'ébullition de l'éther éthylique et du chlorure pyrotartriques, comparés à ceux des composés correspondants de l'acide succinique.

Quant au mécanisme de la réaction, nous pensons que le brome commence par transformer l'acide pyrotartrique en son dérivé dibromé qui, par une action ultérieure et oxydante en présence du brome et de l'eau, se dédouble en acide dibromosuccinique, acide carbonique et eau. L'expérience suivante, qui a permis d'isoler l'acide dibromopyrotartrique, vient confirmer cette manière de voir.

$7^{gr},2$ d'acide pyrotartrique normal ont été traités par 18 grammes de brome en présence de 15 centimètres cubes d'eau à 100 degrés, en tube scellé. Il a fallu quatre-vingt-dix heures environ pour que le brome fût absorbé. Par refroidissement, il s'est déposé un peu d'acide dibromosuccinique et une petite quantité d'un liquide oléagineux.

([1]) L'un de nous démontrera, dans un prochain Mémoire, que l'acide pyrotartrique ordinaire, traité par le brome, ne donne, dans aucun cas, d'acide dibromosuccinique.

A l'ouverture du tube, il se dégage de l'acide carbonique. On évapore le liquide aqueux, d'abord au bain-marie, puis dans un vide de 2 centimètres cubes de mercure sur de la potasse solide pulvérisée. Il s'épaissit peu à peu, laisse déposer lentement de petits cristaux groupés en choux-fleurs.

Ces premiers cristaux sont très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Traités par une petite quantité d'eau froide, ils laissent un résidu d'acide dibromosuccinique. La solution aqueuse, évaporée dans le vide en présence de l'acide sulfurique, abandonne des cristaux mous, fusibles à 101-102 degrés, ne contenant plus que des traces d'acide dibromosuccinique.

Voici leur analyse :

0,128 ont fourni 0,166 de bromure d'argent,

d'où

$$Br = 55,2.$$

La formule $C^5H^6Br^2O^4$ exige précisément 55,2 de brome. C'est donc de l'acide pyrotartrique dibromé [1].

Le liquide oléagineux dont nous venons de parler plus haut, lavé avec une dissolution étendue de potasse caustique, puis dissous dans l'éther alcoolisé, abandonne par évaporation de beaux cristaux fusibles à 54-55 degrés. C'est le corps découvert récemment par l'un de nous, l'hydrure d'éthylène tétrabromé ou éthane tétrabromé. Il est accompagné d'une petite quantité d'un autre carbure bromé fondant vers 45 degrés, qui est peut-être le propane tétrabromé, corps qui n'a pas encore été décrit.

---

[1] Les cristaux fournis vers la fin, par la concentration du liquide sirupeux dans le vide, fondent vers 92 degrés. 0,371 ont donné 0,320 d'acide carbonique et 0,079 d'eau ; d'où C = 23,5 ; H = 2,3. La formule de l'acide dibromopyrotartrique exige C = 20,7 ; H = 2,1 ; celle de l'acide monobromé C = 28,4 ; H = 3,3. C'est donc un mélange de ces deux corps dans lequel le premier domine de beaucoup.

Quoi qu'il en soit, on sait que l'hydrure d'éthylène tétrabromé résulte de la transformation de l'acide dibromosuccinique en acide tribromé ; que ce dernier, en perdant une molécule d'acide bromhydrique, donne de l'acide bromomaléique, lequel, en présence du brome et de l'eau, abandonne tout son oxygène à l'état d'acide carbonique :

1° $C^4H^4Br^2O^4 + Br^2 = HBr + C^4H^3Br^3O^4$,

2° $C^4H^3Br^3O^4 - HBr = C^4H^2Br^2O^4$,

3° $C^4H^2Br^2O^4 + Br^2 = 2\,CO^2 + C^2H^2Br^4$.

Nous ajouterons, en terminant, que l'acide pyrotartrique normal dont nous nous sommes servis, dérivé du bromure de triméthylène (164-165 degrés corrigés), par une méthode déjà décrite, était fort pur : il fondait à 79 degrés et bouillait d'une manière constante à 299 degrés (corrigé).

SUR LA SÉPARATION DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE;

PAR M. TH. SCHLOESING.

On sait que l'étude des perchlorates conduisit Serullas à un procédé fort simple pour doser la potasse ; ayant constaté que cette base est la seule, parmi celles que l'on trouve le plus souvent dans les analyses, qui forme avec l'acide perchlorique un sel insoluble dans l'alcool, il conseilla de faire passer les bases à l'état de perchlorates, en employant au besoin les perchlorates d'argent et de baryte pour éliminer et doser le chlore et l'acide sulfurique, et d'achever par l'alcool à 40 degrés la précipitation du perchlorate de potasse. Adopté à l'époque de sa publication,

ce mode de dosage semble délaissé aujourd'hui. Peut-être Serullas a-t-il eu le tort de ne pas citer dans son Mémoire des résultats d'analyse en chiffres, manière la plus efficace de fixer le mérite d'une méthode; mais ce qui a manqué surtout à son procédé, c'est, je crois, le réactif sur l'emploi duquel il est fondé. L'acide perchlorique, en effet, n'a été longtemps qu'un produit de collection, d'une pureté fort douteuse; et, malgré le beau travail de M. Roscoë, qui a donné le moyen de l'extraire à l'état de pureté du chlorate de potasse, il n'a pas pris sa place parmi les produits chimiques qui alimentent nos laboratoires.

Je vais montrer que le procédé de Serullas devient l'un des plus précis de l'analyse, quand on emploie l'acide perchlorique pur fourni par le perchlorate d'ammoniaque.

Je décrirai d'abord la préparation de ce sel qui peut être obtenu facilement de deux manières différentes.

La première comporte trois opérations : préparation du chlorate de soude, transformation par la chaleur du chlorate en perchlorate, transformation du perchlorate de soude en perchlorate d'ammoniaque par le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlorate de soude peut être obtenu en grande quantité, soit en traitant par le sel de soude le mélange de chlorure et de chlorate calciques que donne la dissolution d'hypochlorite de chaux saturée de chlore et portée à l'ébullition, soit en saturant directement de chlore le sel de soude. On lit dans plusieurs Traités de Chimie qu'il est difficile de séparer le chlorure et le chlorate sodiques produits en même temps; c'est une erreur réfutée par les chiffres suivants :

	Chlorate de soude.	Chlorure de sodium.
100 d'eau dissolvent à la température de 12 degrés.	89,3	»
100 d'eau, à 12 degrés, agitée avec des excès de chlorate et de chlorure.	50,75	24,4

	Chlorate de soude.	Chlorure de sodium.
100 d'eau bouillante sur un excès des deux sels, à 122 degrés............	249,6	11,5
100 d'eau de cette dissolution bouillante refroidie à 12 degrés...............	68,6	11,5

D'où l'on voit que 100 d'eau saturée à 122 degrés de chlorate, en présence de chlorure, déposent par le refroidissement 181 de chlorate, et que le sel marin reste tout entier en dissolution. N'est-il pas évident, d'après ces résultats, que la séparation des deux sels ne présente aucune difficulté et rentre dans la classe des opérations les plus familières aux fabricants de produits chimiques?

La transformation du chlorate de soude en perchlorate par la chaleur est semblable à celle que subit le chlorate de potasse dans les mêmes conditions; elle m'a même paru plus nette, en ce sens que le dégagement d'oxygène devient presque nul, quand la matière a pris la consistance pâteuse.

Le résultat de l'opération est un mélange de chlorure de sodium, d'un reste de chlorate, et surtout de perchlorate. On reprend par le moins d'eau possible; après digestion, on obtient une dissolution sirupeuse de perchlorate; la majeure partie du chlorure et du chlorate en est exclue, et demeure à l'état de précipité cristallin qu'on sépare par l'égouttage sur un entonnoir. La dissolution, mêlée à chaud avec de l'eau bouillante saturée de sel ammoniac, laisse déposer, par le refroidissement, de gros cristaux de perchlorate d'ammoniaque.

Un chimiste pratiquant une fois ce procédé perdra la moitié des matières; il retirera 250 à 300 grammes de perchlorate d'ammoniaque de 1 kilogramme de chlorate de soude; mais, en fabrique, on opère, même pour des produits très-secondaires, dans des proportions qui comportent une certaine suite des opérations; on peut y laver méthodi-

quement les dépôts salins successifs, et utiliser les eaux mères. Si j'indique le chlorhydrate d'ammoniaque pour la transformation du perchlorate de soude, c'est parce que l'eau mère, bouillie avec du carbonate de soude pour éliminer l'ammoniaque, ne contiendra pas d'autre sel que le chlorure, le chlorate et le perchlorate sodiques, et pourra, dès lors, être employée à dissoudre de nouveau perchlorate de soude.

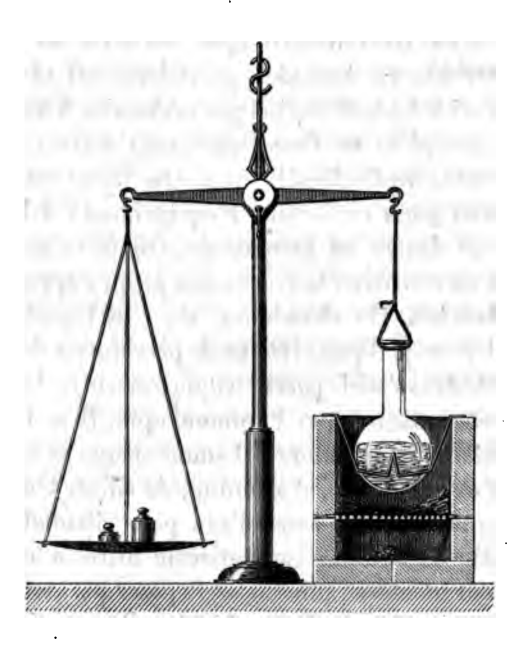
Lorsque le perchlorate d'ammoniaque cristallise en présence de sels potassiques, il entraîne de la potasse dont on ne peut plus le débarrasser par des cristallisations répétées; il serait donc essentiel que le chlorate de soude, point de départ du travail, fût exempt de potasse. Mais, lors même que le sel de soude contiendrait de la potasse, on arriverait à se débarrasser de ce dernier alcali lors de la transformation du perchlorate d'ammoniaque en acide perchlorique, comme on va le voir plus loin. Une seconde cristallisation suffit pour la purification de ce sel.

Pour vérifier la pureté du perchlorate d'ammoniaque, on le décompose par l'eau régale faible, et l'on évapore à sec; il ne doit laisser aucun résidu.

La seconde méthode est encore plus facile et également d'un emploi avantageux. Elle se divise en trois opérations : transformation du chlorate de potasse en perchlorate, décomposition du perchlorate par l'acide hydrofluosilicique, transformation de l'acide perchlorique en perchlorate d'ammoniaque.

Un poids connu de chlorate de potasse pur et fondu, par exemple 700 grammes, est placé dans un ballon de $1\frac{1}{2}$ litre de capacité, suspendu au fléau d'une balance. L'autre fléau porte des poids en quantité telle que le ballon est soulevé et par suite éloigné du foyer lorsque la transformation en *perchlorate est produite,* ce qui arrive quand le chlorate a perdu $8\frac{1}{2}$ pour 100 de son poids par suite du dégagement d'oxygène. L'opération s'arrête ainsi d'elle-même quand

elle est arrivée au point voulu. Pour empêcher le perchlorate formé de cristalliser sur les parois de la panse du ballon, on place celui-ci dans un fourneau de dimensions telles que le col du ballon seul dépasse le dessus du fourneau. On chauffe au moyen du charbon de bois comme s'il s'agissait de la préparation de l'oxygène. Quand le dégagement se produit, on règle la température au moyen



du cendrier. Il y a d'ailleurs assez d'intervalle entre les parois du ballon et celles du fourneau pour qu'on puisse alimenter le feu avec du charbon.

Lorsque, par suite du départ de l'oxygène, le ballon est soulevé, on promène la matière fondue sur les parois pour l'étaler, afin de faciliter la dissolution par l'eau. Après le refroidissement on traite à plusieurs reprises le contenu du ballon par de l'eau bouillante jusqu'à dissolution complète. On verse ces dissolutions successives dans un vase plongé

dans l'eau froide en remuant fréquemment. De cette manière le perchlorate se dépose en très-petits cristaux pulvérulents qu'on met à égoutter sur un entonnoir et qu'on lave ensuite méthodiquement jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent. On prélève quelques grammes du perchlorate ainsi obtenu; on y détermine par dessiccation la teneur réelle en perchlorate. D'un autre côté, par un titrage alcalimétrique on détermine la richesse d'une solution d'acide hydrofluosilicique. On verse sur les cristaux de perchlorate humides précédemment obtenus la quantité d'acide hydrofluosilicique nécessaire à une transformation complète en fluosilicate, sans mettre un excès notable d'acide hydrofluosilicique. On laisse en contact pendant deux jours en agitant fréquemment; à la fin on chauffe à 40 degrés au bain-marie. On filtre sur de l'amiante et l'on concentre la dissolution jusqu'à apparition de vapeurs blanches. On abandonne alors le liquide à lui-même; il dépose quelques cristaux de perchlorate de potasse, sel insoluble dans l'acide perchlorique concentré. La liqueur décantée est sursaturée par l'ammoniaque. Il se forme un précipité blanc de perchlorate d'ammoniaque peu soluble, mélangé d'oxyde de fer, d'alumine, de silice. On porte à l'ébullition en ajoutant assez d'eau pour dissoudre le sel formé. Cette dissolution ammoniacale filtrée à chaud est parfaitement incolore; elle laisse déposer par refroidissement de beaux cristaux de perchlorate d'ammoniaque que deux nouvelles cristallisations permettent d'obtenir à l'état de pureté. Ce sel se conserve indéfiniment, plus facilement que ne le ferait l'acide perchlorique qui pourrait à la longue, en attaquant le verre du flacon qui le contient, dissoudre de petites quantités d'alcalis. La conservation des réactifs sous la forme solide est en général à recommander. Ce perchlorate sert à préparer l'acide perchlorique à mesure des besoins.

M. H. Sainte-Claire Deville a enseigné depuis long-

temps à détruire l'ammoniaque dans les analyses par l'eau régale faible; on transforme ainsi en quelques minutes le perchlorate d'ammoniaque en un mélange d'acides perchlorique, nitrique et chlorhydrique.

Mettant à profit cette réaction, on prend une centaine de grammes de perchlorate d'ammoniaque qu'on place dans un ballon; on recouvre les cristaux d'acide azotique étendu de son volume d'eau et l'on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique en chauffant de manière à avoir un dégagement modéré d'azote. Vers la fin, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour voir si le dégagement gazeux n'augmente pas. Dans ce cas, on regarde l'élimination de l'ammoniaque comme terminée, on continue à chauffer jusqu'à apparition de vapeurs blanches et l'on obtient comme résidu un liquide dense constitué par l'acide perchlorique mélangé d'une très-petite quantité d'acide nitrique, qui ne gêne nullement dans les dosages. Cet acide peut déposer encore après deux jours de repos un peu de perchlorate de potasse; il convient pour l'usage de l'étendre dans un volume d'eau déterminé et de l'employer avec des burettes graduées afin d'estimer le poids d'acide à employer.

Cette précaution est surtout convenable dans les dosages très-délicats, si la dissolution perchlorique contient encore des traces de potasse. En effet, en en évaporant un volume connu, on peut toujours y déterminer la potasse et faire, s'il y a lieu, la faible correction que nécessitera cette impureté. C'est, du reste, une habitude qu'il est bon de recommander aux analystes d'employer toujours des quantités mesurées de réactif.

Marche de l'analyse. — L'acide perchlorique, par sa fixité et son énergie plus grande, chasse absolument les acides nitrique et chlorhydrique de leurs combinaisons salines : le mélange des trois acides se comporte vis-à-vis

des nitrates et des chlorures comme de l'acide perchlorique seul et les bases sont totalement transformées en perchlorates, pour peu que l'équivalent d'acide dépasse celui des bases et à condition que la chaleur soit poussée à un degré suffisant.

On voit par là qu'il est inutile d'avoir recours aux perchlorates d'argent et de baryte, ainsi que le conseille Serullas, pour doser, au début de l'analyse, le chlore et l'acide sulfurique. Le chlorure de baryum et le nitrate d'argent peuvent ici remplir leur office ordinaire, puisque les acides nitrique et chlorhydrique qu'ils introduisent sont plus tard chassés par l'acide perchlorique.

Je considère maintenant un mélange de chlorures ou de nitrates de potasse ou de soude. Je suppose qu'on a concentré la dissolution sur le bain de sable, dans une petite capsule de porcelaine tarée. On y verse l'acide, et l'on évapore.

Cependant, quand on opère sur un mélange de nitrate et de chlorure, il est bon, avant l'addition d'acide perchlorique, d'éliminer le chlore par un excès d'acide nitrique, en évaporant avec ménagement. Si l'on ne prenait pas cette précaution, le liquide pourrait se surchauffer sous la masse cristalline, ce qui donnerait lieu à des projections.

Lorsque la matière est presque sèche, il s'en dégage des fumées blanches épaisses : c'est le signe que l'acide perchlorique est en excès, et que la transformation des sels est complète. Quand ce dégagement a pris fin, on laisse refroidir, et on lave le perchlorate de potasse en plusieurs fois par de petites quantités d'alcool à 36 degrés, que l'on décante sur un petit filtre : celui-ci retient les parcelles de sel potassique entraînées. Il convient de pulvériser la masse avec un agitateur dont une extrémité a été aplatie en forme de disque. Plus la soude est abondante, plus le perchlorate de potasse en retient dans ses cristaux. Aussi convient-il de dissoudre à chaud, dans le moins d'eau possible,

le perchlorate à peu près lavé, et d'évaporer à sec. Deux lavages à l'alcool achèvent ensuite la purification du sel. On dissout par quelques gouttes d'eau bouillante le perchlorate entraîné sur le filtre; on les reçoit dans la capsule, on évapore de nouveau à sec et l'on chauffe jusqu'à 250 degrés environ; le sel est alors absolument desséché et bon à peser. La dissolution alcoolique de perchlorate de soude est évaporée dans une capsule de platine; le résidu est traité par l'acide sulfurique en excès convenable, et transformé finalement en sulfate neutre de soude.

Voici quelques résultats d'analyses destinés à fixer la valeur de la méthode :

	Trouvé.	
Opéré sur $643^{mg},2$ chlorure de potassium.		Chlor. potass.
» $385^{mg},5$ chlorure de sodium.	Perchlor. potasse..	$1193^{mg},9 = 643^{mg},2$.
Employé $2^{gr},2$ perchlor. d'ammoniaque.		Chlor. sodium.
» 3^{cc} d'alcool à 36°.	Sulfate de soude...	$467^{mg},8 = 385^{mg},4$.
Opéré sur $35^{mg},8$ chlor. de potassium.		Chlor. potass.
» $1296^{mg},7$ chlorure de sodium.	Perchlor. potasse..	$64^{mg},0 = 34^{mg},5$.
Employé 3^{gr} perchlorure d'ammoniaque.		Chlor. sodium.
» 40^{cc} d'alcool à 36°	Sulfate de soude...	$1570^{mg},5 = 1294^{mg}$.
Opéré sur $777^{mg},2$ chlorure de potassium.		Chlor. potass.
» $2^{mg},3$ chlorure de sodium.	Perchlor. potasse..	$1143^{mg},0 = 777^{mg},0$.
Employé 2^{gr} perchlorure d'ammoniaque.		Chlor. sodium.
» 20^{cc} d'alcool à 36°.	Sulfate de soude...	$2^{mg},9 = 2^{mg},4$.

On voit que le procédé par l'acide perchlorique permet de séparer la potasse et la soude, lors même que l'une des bases est en quantité très-faible par rapport à l'autre; j'ai même pu constater que mon chlorure de potassium, bien que purifié par trois cristallisations, contient encore des traces de soude. En effet, $3^{gr},5$ de ce sel transformés en perchlorate ont abandonné à l'alcool 5 milligrammes de perchlorate de soude équivalant à $2^{mg},5$ de chlorure de sodium. Cette soude ne provenait pas des vases, car une expérience à blanc, faite avec les réactifs employés, n'a rien donné.

Lorsque la potasse et la soude sont accompagnées d'acide sulfurique ou d'acides fixes, ceux-ci doivent être d'abord éliminés par les procédés en usage. J'ai constaté que la présence de la chaux, de la baryte, de la magnésie ne gêne en aucune façon l'exacte séparation du perchlorate de potasse. En voici un exemple opéré sur :

	mg
Chlorure de potassium	83,5
Sulfate de magnésie	574,0
Chlorure de sodium	1298,0
Chlorure de calcium	233,0

Après élimination de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et conversion des bases en perchlorates, on trouve :

Perchlorate de potasse 153^mg,1 = 82^mg,4 chlorure de potassium.

Je ferai remarquer que la séparation de la potasse peut se faire presque au début d'une analyse, et qu'ainsi le procédé devient très-expéditif quand il s'agit seulement de déterminer cette base.

Ainsi, pour la doser, dans une cendre végétale, par exemple, on attaquera 1 gramme de cendre par l'acide nitrique dans une capsule de porcelaine; on évaporera à sec pour séparer la silice et l'on reprendra par l'eau. Dans cette dissolution, on ajoutera un léger excès d'eau de baryte, on filtrera et l'on évaporera à sec. Sur le résidu, on versera l'acide perchlorique et l'on desséchera jusqu'à élimination des vapeurs blanches qui indiquent le départ de l'acide perchlorique en excès; on lavera par l'alcool à 36 degrés, comme il est dit plus haut, et l'on pèsera le résidu, qui sera constitué uniquement par du perchlorate de potasse.

DÉTERMINATION DU MANGANÈSE MÉTALLIQUE PAR LA VOIE VOLUMÉTRIQUE;

PAR M. A. GARCIA PARREÑO.

L'occasion que j'ai souvent de déterminer le manganèse métallique dans les minerais de fer manganésifères m'a fait rechercher une méthode qui, tout en réunissant la facilité d'exécution à l'économie de temps, fût d'une exactitude suffisante pour satisfaire aux exigences industrielles. On sait que la méthode connue pour cette classe d'analyses consiste dans les opérations suivantes : dissoudre le minerai, filtrer, séparer dans la liqueur filtrée le fer du manganèse, soit au moyen de l'acétate de soude, soit au moyen du succinate d'ammoniaque, précipiter le manganèse par un sulfure alcalin, reprendre le précipité et le transformer en oxyde manganéso-manganique, soit par un grillage fait avec soin, soit par sa dissolution dans l'acide chlorhydrique, suivie de la précipitation au moyen du carbonate de soude et de la calcination du précipité obtenu. Le temps nécessaire pour toutes ces opérations est considérable, tandis que par la méthode que je vais exposer il suffit d'une demi-heure pour terminer l'essai, avec une approximation de $\frac{1}{4}$ pour 100.

L'oxyde manganéso-manganique, dont la formule est Ma^3O^4, donne lieu, quand on le fait bouillir dans l'acide chlorhydrique, à la formation de chlorure de manganèse et de chlore libre qui se dégage, ainsi que le démontre l'équation suivante :

$$Ma^3O^4 + 4HCl = 3MaCl + 4HO + Cl.$$

D'autre part, si dans une dissolution d'iodure de potassium on fait passer un courant de chlore, chaque équiva-

lent de celui-ci met en liberté un équivalent d'iode qui se dissout dans l'excès d'iodure, et communique à la dissolution une couleur foncée ($KI + Cl = KCl + I$). Partant de là, si je puis déterminer la quantité d'iode mis en liberté par le chlore dégagé pendant la dissolution d'une quantité déterminée d'oxyde manganéso-manganique, je pourrai déduire de même la quantité de manganèse que contient cette combinaison. On obtient ce résultat avec exactitude, au moyen d'une dissolution d'hyposulfite de soude, laquelle, mise en contact avec l'iode libre, donne lieu à la formation d'iodure de sodium et de tétrationate de soude, réaction qui rend la liqueur incolore.

$$IO + 2NaO, S^2O^2 = NaIO + NaO, S^4O^5.$$

C'est la complète décoloration de la liqueur qui indique la fin de l'observation. Il est, par suite, facile de déterminer de cette manière la quantité de manganèse contenue dans un minerai de fer, pourvu qu'on l'ait d'abord ramené à l'état d'oxyde manganéso-manganique, combinaison très-stable et très-bien définie. Pour obtenir cette transformation, il suffit de le calciner quelque temps à haute température sur la flamme d'une lampe à double courant. Je vais m'occuper maintenant de la préparation de la liqueur normale d'hyposulfite de soude, ainsi que de la manière dont on pratique l'opération.

On prend de l'hyposulfite de soude cristallisé et on le dissout dans de l'eau distillée, en ayant soin d'étendre la liqueur jusqu'à ce que 1 centimètre cube de dissolution équivale à peu près à 1 pour 100 de manganèse. On prépare de même, avec 50 grammes d'iodure de potassium, une dissolution dont le volume devra être de $\frac{1}{2}$ litre. Pour opérer la graduation, on fait choix d'oxyde manganéso-manganique chimiquement pur, et l'on en prend une quantité telle, qu'elle contienne $0^{gr},25$ de manganèse. Cette quan-

tité est facile à déterminer ; en effet, l'équivalent du manganèse étant 27,50, et celui de l'oxygène 8, l'équivalent de l'oxyde manganéso-manganique est 114,50, quantité dans laquelle il entre 82,50 de manganèse, soit 3 équivalents. La quantité que nous cherchons sera par suite donnée par la proportion suivante :

$$82,50 : 114,50 :: 0,25 : x,$$

d'où l'on déduit

$$x = \frac{114,50 \times 0,25}{82,50} = 0,3469.$$

Ces $0^{gr},3467$ d'oxyde manganéso-manganique se placent dans un ballon de verre avec 35 à 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; on ferme le ballon avec un bon bouchon de liége traversé par un tube recourbé qui va plonger dans 25 centimètres cubes de la dissolution d'iodure de potassium préparée auparavant, diluée jusqu'à former un volume de 150 à 200 centimètres cubes, et placée dans un matras à fond plat. On chauffe doucement le ballon, et le chlore, qui commence de suite à se dégager, est reçu dans la dissolution d'iodure. L'iode mis en liberté lui communique sa couleur caractéristique, et, à mesure que le dégagement de chlore se ralentit, on élève la température, afin que les vapeurs produites par l'ébullition entraînent tout le chlore qui remplit l'appareil ; cela obtenu, on enlève le matras qui contient la dissolution d'iode avant d'éteindre le feu, afin d'éviter une absorption.

Il reste maintenant à déterminer l'iode mis en liberté. On obtient ce résultat en versant dans la dissolution celle d'hyposulfite de soude, et en ayant soin de placer le matras sur un papier blanc. La réaction entre l'iode et l'hyposulfite commence aussitôt. La dissolution d'iode perd sa couleur obscure remplacée par une teinte jaunâtre, laquelle va en s'affaiblissant toujours davantage, jusqu'à ce qu'une seule goutte ajoutée laisse la dissolution complé-

tement incolore. On lit ensuite sur la burette le nombre de centimètres cubes employés, et s'il y en a, par exemple, 27,50, on divise par ce chiffre les $0^{gr},25$ de manganèse, et le quotient $0^{gr},00909$ représente la quantité de métal qui correspond à chaque centimètre cube.

Pour faire l'essai du minerai, on en pèse 1 gramme finement pulvérisé, que l'on place dans un creuset de platine et que l'on soumet pendant dix minutes à la température rouge au moyen d'une lampe à double courant. On transforme de cette manière la combinaison du manganèse en oxyde manganéso-manganique, après quoi on transvase dans le ballon dont on a parlé précédemment ; on suit alors le procédé qui vient d'être décrit, et l'on obtient ainsi le nombre de centimètres cubes de dissolution d'hyposulfite nécessaire pour la décoloration de l'acide mis en liberté. S'il a fallu, par exemple, $15^{cc},40$, le produit de ce nombre par le quotient déterminé plus haut donne la teneur en centièmes du minerai, laquelle est, pour l'exemple choisi, de 13,99 pour 100.

L'emploi simultané de cette méthode avec celles déjà connues pour la détermination du manganèse m'a toujours montré une concordance absolue entre les résultats ; ma méthode permettant d'apprécier des quantités excessivement faibles de ce métal, je pense qu'elle sera employée par tous ceux qui s'occupent du commerce et du traitement des minérais de fer manganésifères.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XI (5e SÉRIE).

Pages.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XI (5e SÉRIE).

3

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

